

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002668

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2003-004862

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA TEC CORP

(22)Date of filing : 10.01.2003

(72)Inventor : GOKOCHI TORU
TANUMA CHIAKI
OTSU KAZUHIKO
AKIYAMA RYOZO
HIROKI MASASHI
ENDO YOSHITAKA

(30)Priority

Priority number : 2002122864 Priority date : 24.04.2002 Priority country : JP

(54) LIQUID INK AND PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid ink needing neither use of any organic solvent nor any large-scale exposure system in obtaining high-quality prints.

SOLUTION: The liquid ink comprises a photo-acid generator which generates an acid on light irradiation, a color component and at least one solvent subject to polymerization in the presence of the acid. In this liquid ink, it is preferable that the content of the photo-acid generator is 1-10 pt(s). wt. based on 100 pts. wt. of the solvent, the color component is a pigment, and the solvent contain ≥ 50 pts. wt. of an acid-polymerizable compound having alicyclic and/or aliphatic skeleton(s) with a viscosity of ≤ 50 mPa.s at ordinary temperatures and pressures and a boiling point of $\geq 150^\circ$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2668

(P2004-2668A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO9D 11/00	CO9D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00 A	2H086
B41M 5/00	B41M 5/00 E	4J039
	B41J 3/04 IO1Y	
	B41J 3/04 IO1Z	
審査請求 未請求 請求項の数 29 O L (全 77 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-4862 (P2003-4862)
 (22) 出願日 平成15年1月10日 (2003.1.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-122864 (P2002-122864)
 (32) 優先日 平成14年4月24日 (2002.4.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)
 テフロン

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (71) 出願人 000003562
 東芝テック株式会社
 東京都千代田区神田錦町1丁目1番地
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体インクおよび記録装置

(57) 【要約】

【課題】有機溶剤を使用する必要がなく且つ高品質な印刷物を得るうえで大掛かりな露光システムを必要としない液体インクを提供する。

【解決手段】光照射により酸を発生する光酸発生剤と、色成分と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有することを特徴とする。前記光酸発生剤の含有量は、前記液体インク中に含まれる前記酸で重合する溶媒100重量部に対して1重量部以上10重量部であり、前記色成分は顔料であり、前記溶媒は、常温常圧で50mPa・s以下の粘度、摂氏150℃以上の沸点を有する脂環式骨格及び／又は脂肪族骨格を有する酸重合性化合物を50重量部以上含有することが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光照射により酸を発生する光酸発生剤と、色成分と、酸の存在下で重合する少なくとも 1 種の溶媒とを含有することを特徴とする液体インク。

【請求項 2】

前記光酸発生剤の含有量は、前記酸の存在下で重合する溶媒 100 重量部に対して 1 重量部以上 10 重量部以下であり、前記色成分は顔料であり、前記溶媒は、常温常圧で 50 mPa・s 以下の粘度、摂氏 150℃以上の沸点を有する脂環式骨格および／または脂肪族骨格を有する酸重合性化合物を 50 重量部以上含有することを特徴とする請求項 1 に記載の液体インク。

10

【請求項 3】

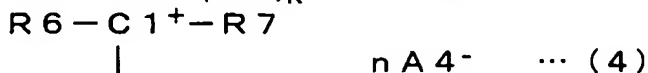
前記液体インクを用いて形成された液膜に光照射および／または加熱をさらに行なうことにより得られる非流動性の膜は、熱可塑性を示すことを特徴とする請求項 2 に記載の液体インク。

【請求項 4】

前記溶媒は、下記一般式 (1) で表わされる化合物および下記一般式 (2) で表わされる化合物の少なくとも一方を 50 重量部以上 90 重量部以下、および下記一般式 (3) で表わされる化合物を 10 重量部以上 40 重量部以下の含有量で含有し、前記光酸発生剤は、下記一般式 (4) で表わされる化合物および (5) で表わされる化合物の少なくとも一方であり、前記顔料の含有量は 1 重量部以上 25 重量部以下であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の液体インク。

20

【化 1】



30

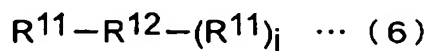
(上記一般式中、R1、R2、R3、R4およびR5は、それぞれエポキシ基または脂環式骨格を有するエポキシ基であり、A1およびA2は、それぞれ官能基を示し、A3はアルキレン基および／または脂環式骨格を有するk+1価の官能基(kは自然数)を示す。R6、R7、R8、R9およびR10は、それぞれ芳香族基およびカルコゲニド原子と芳香族とを有する官能基のいずれか一方であり、C1およびC2は、それぞれカルコゲニド原子を示し、A4およびA5は、それぞれPF₆⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻、およびCH₃SO₃⁻からなる群より選択されるアニオン種を示す。mおよびnは整数である。)

【請求項 5】

前記溶媒は、脂環式骨格および脂肪族骨格を有するエポキシ化合物を含有し、前記脂肪族骨格を有するエポキシ化合物は、以下一般式 (6) で表わされる化合物を含む請求項 2 または請求項 3 に記載の液体インク。

40

【化 2】



(上記一般式 (6) 中、R¹¹はグリシジルエーテル基、R¹²は炭素数1ないし6のアルキレン基または水酸基置換アルキレン基、または炭素数6-15の脂環式骨格または水酸基置換の脂環式骨格を有するアルキレン基であり、jは1ないし3である。)

【請求項 6】

50

芳香族骨格を有する２価のオキセタン化合物、脂環式骨格を有するエポキシ化合物、脂肪族骨格または脂環式骨格を有する２価以上のオキセタン化合物から選択される２種以上の化合物を含み、芳香族オキセタン化合物が４０重量部以下、脂環式骨格を有するエポキシ化合物が５０重量部以下であり、オキセタン骨格を有する化合物の総添加量は少なくとも４０重量部以上、脂環式骨格と芳香族骨格を有する化合物の総量が少なくとも３０重量部以上であることを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の液体インク。

【請求項７】

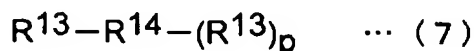
アクリル側鎖にオキセタン骨格を有する化合物をさらに含むことを特徴とする請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の液体インク。

10

【請求項８】

酸の存在下で重合する溶媒として、下記一般式（７）で表わされるビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の液体インク。

【化３】



（上記一般式（７）中、 R^{13} は少なくともひとつはビニルエーテル基であり、ビニルエーテル基、水酸基から選択される置換基を示す。 R^{14} は脂環式骨格または芳香環を有する骨格から選択される $p+1$ 価の基であり、 p は０を含む正の整数である。ただし、 R^{14} がシクロヘキサン環骨格で、かつ p が０の場合、環上の少なくとも一つの炭素はケトン構造を有する。）

20

【請求項９】

前記脂環式骨格は、テルペノイド骨格を含むこと特徴とする請求項２ないし請求項８のいずれか１項に記載の液体インク。

【請求項１０】

８０℃における揮発速度が、 $0.2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下であることを特徴とする請求項２ないし請求項９のいずれか１項に記載の液体インク。

30

【請求項１１】

前記酸の存在下で重合する溶媒は n 種含有され、下記数式（１）で表わされる固有粘度 η_1 が、常温常圧において $3 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 以上 $30 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 以下の範囲内の組成であることを特徴とする請求項２ないし請求項１０のいずれか１項に記載の液体インク。

【数１】

$$\eta_t = \exp(\chi_1 \cdot \ln(\eta_1) + \chi_2 \cdot \ln(\eta_2) + \chi_3 \cdot \ln(\eta_3) + \cdots + \chi_n \cdot \ln(\eta_n)) \quad (1)$$

（上記数式（１）中、 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \cdots, \chi_n$ は、各成分の重量組成比率であり、 $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \cdots, \eta_n$ は、各成分単独の常温常圧での粘度である。）

【請求項１２】

塩基性化合物および塩基性を発現する化合物の少なくとも一種をさらに含有することを特徴とする請求項１に記載の液体インク。

40

【請求項１３】

前記塩基性化合物が、下記一般式（２１）で表わされるアニリン誘導体であることを特徴とする請求項１２に記載の液体インク。

【化 4】



(上記一般式(21)中、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は同一であっても異なってもよく、少なくとも一つは置換または非置換の芳香族基であり、残りは水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。)

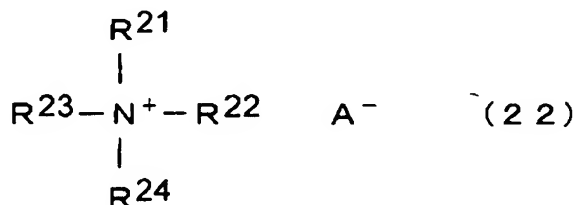
【請求項 14】

前記塩基性化合物または塩基性を発現する化合物の含有量は、前記光酸発生剤の総量に対して、30モル%以下1モル%以上であることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の液体インク。

【請求項 15】

前記塩基性化合物または塩基性を発現する化合物は、下記一般式(22)で表わされるアミン化合物と、有機スルホン酸化合物または有機カルボキシル化合物との塩であることを特徴とする請求項12に記載の液体インク。

【化 5】



(上記一般式(22)中、 A^- はスルフォネートアニオンまたはカルボキシルアニオンを有する化合物、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一であっても異なってもよく、置換または非置換の芳香族基、水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。)

【請求項 16】

前記色成分はカーボンブラック系顔料であることを特徴とする請求項12ないし請求項15のいずれか1項に記載の液体インク。

【請求項 17】

前記塩基性化合物の少なくとも一部は、光によって分解して、塩基性が低減することを特徴とする請求項12ないし請求項16のいずれか1項に記載の液体インク。

【請求項 18】

前記酸の存在下で重合する溶媒は、脂環式骨格を有するエポキシ化合物と、脂肪族骨格を含むエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物およびオキセタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とする請求項12ないし請求項17のいずれ1項に記載の液体インク。

【請求項 19】

前記酸の存在下で重合する溶媒は、オキセタン化合物であり、かつ前記塩基性化合物が25℃におけるpKbが7以下3以上である請求項18に記載の液体インク。

【請求項 20】

光照射により酸を発生する光酸発生剤と、
導電性粉体、絶縁性粉体、磁性粉体、誘電性粉体、および電磁波発熱性粉体からなる群から選択される少なくとも一種の粉体と、
前記酸の存在下で重合し、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物およびオキセタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の溶媒と、
を含有することを特徴とする液体インク。

【請求項 2 1】

液体インクを用いて記録媒体上にインク像を形成するインクジェット記録装置であって、
前記記録媒体を搬送する搬送手段と、
前記搬送手段の上方に配置され、前記記録媒体上に前記液体インクを吐出してインク層を
形成するインクジェット式記録ヘッドと、
前記インク層に光を照射する光源と、
前記インク層を加熱する加熱手段とを具備することを特徴とするインクジェット記録装置

【請求項 2 2】

液体インクを用いて記録媒体上にインク像を形成するインクジェット記録装置であって、
前記記録媒体を搬送する搬送手段と、
前記搬送手段に接触して回転する像担持体と、
前記像担持体上に前記液体インクを吐出してインク層を形成するインクジェット式記録ヘ
ッドと、
前記インク層に光を照射する光源と、
前記インク層を加熱する加熱手段と、
加熱後の前記インク層を、圧力または圧力と熱とを利用して前記像担持体から前記記録媒
体上へと転写する転写部材とを具備することを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 2 3】

前記加熱手段は、前記光源とは別途設けられたヒーターであることを特徴とする請求項 2
1 または 2 2 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 2 4】

前記光源に気体を通過させて熱交換された気体を得る気体通過手段をさらに具備し、前記
加熱手段は、前記光源と前記気体通過手段とにより構成されることを特徴とする請求項 2
1 または 2 2 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 2 5】

前記光源に連通され、熱交換後の気体が導入されるとともに、光照射後の前記インク層を
有する前記記録媒体が搬送される加熱フードをさらに具備することを特徴とする請求項 2
4 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 2 6】

前記光源は前記光とともに赤外線を発生し、この赤外線を反射する反射板および／または
赤外線を透過する透過板をさらに具備し、前記加熱手段は、前記光源と前記赤射板および
／または透過窓とにより構成されることを特徴とする請求項 2 1 または 2 2 に記載のイン
クジェット記録装置。

【請求項 2 7】

前記光照射後の前記記録媒体を複数収容する容器をさらに具備し、前記加熱手段による加
熱は前記容器内で行なわれることを特徴とする請求項 2 3 または 2 4 に記載のインクジェ
ット記録装置。

【請求項 2 8】

前記光源は高周波により光を発生し、
前記光源に高周波を供給する高周波発生装置と、少なくとも前記搬送手段に対向する面が
開口した前記光源の周囲を覆う電磁波遮蔽部材と、前記搬送手段の裏面に配置され、前記
高周波により熱を発生する発熱媒体とをさらに具備し、
前記加熱手段は、光と電磁波を同時に放出する前記光源、前記高周波発生装置、および前
記発熱媒体により構成されることを特徴とする請求項 2 1 に記載のインクジェット記録装
置。

【請求項 2 9】

前記インクジェット式記録ヘッドは、2 種以上の異なる色のインクを吐出するために 2 つ
以上設けられ、前記インク層は 2 種以上形成され、前記光照射および／または加熱は、1
つのインク層が形成される毎に行なわれることを特徴とする請求項 2 1 ないし 2 8 のいず

10

20

30

40

50

れか 1 項に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液体インクおよびインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、地域広告や企業内配布資料、大型ポスターのように或る程度の部数を必要とする印刷物の製造には、版を利用した印刷機が用いられてきた。近年、こうした従来の印刷機に代わり、多様化するニーズに迅速に対応でき、しかも、在庫を圧縮することが可能なオンデマンド印刷機が利用されつつある。そのようなオンデマンド印刷機としては、トナーや液体トナーを用いた電子写真印刷機や高速および高画質印刷が可能なインクジェットプリンタが期待されている。

10

【0003】

オンデマンド印刷機は、版を利用した印刷機と同様に、顔料と有機溶剤とを含んだ溶剤系インクや溶剤系液体トナーを使用することが知られている。しかしながら、この技術では、或る程度の部数を印刷した場合に、無視できない量の有機溶剤が揮発することとなる。そのため、揮発した有機溶剤による雰囲気汚染の問題があり、排気設備や溶剤回収機構を設けなければならない。

【0004】

なお、インクジェットプリンタでは、溶剤系インクは、被印刷面に吐出するまで閉鎖系で取り扱うことができる。それゆえ、適切な排気対策を施すことにより、雰囲気汚染の問題を多少は軽減することができる。しかしながら、版を利用した印刷機で使用するインクとは異なり、インクジェットプリンタで使用するインクは吐出に必要な流動性を有している必要がある。そのため、上述した技術では、インク中の溶媒濃度を十分に高くしなければならず、したがって、この技術でも有機溶剤に起因した雰囲気汚染の問題を解決することは本質的に困難である。

20

【0005】

また、溶剤系インクを使用した場合、被印刷面が画質に与える影響が大きい。例えば、浸透性の被印刷面では滲みを生じ易く、非浸透性の印刷面では画像の定着が難しい。さらに、被印刷面に形成したインク層が乾燥するまでには或る程度の時間が必要である。そのため、広い被印刷面に濃い画像を形成する場合、その流動性に起因してつぶれを生じ易い。しかも、溶剤を使用した上記技術では、インク層の乾燥に伴う被印刷面の劣化を生じ易い。すなわち、この技術で高品質の印刷物を得ることは、必ずしも容易ではない。

30

【0006】

上述した問題に対して有効な技術として、感光性インクおよびそれを用いたプリンタシステムが注目され始めている。この技術は被印刷面に吐出した感光性インクを速やかに光硬化させるものであり、ここで使用される感光性インクとしては、ラジカル重合性モノマーと光重合開始剤と顔料とを含有したものが代表的である（例えば、特許文献 1 および特許文献 2 参照）。

40

【0007】

この技術によれば、光照射によりインク層を非流動化することができるので、比較的高い品質の印刷物を得ることができる。しかしながら、ここで使用されるインクはラジカル発生剤などの発癌性成分を多く含むうえ、ラジカル重合性モノマーとして使用する揮発性のアクリル酸誘導体は、皮膚刺激や臭気が大きい。すなわち、こうしたインクは、取り扱いに注意を要する。さらに、ラジカル重合は空気中の酸素の存在によって著しく阻害されるのに加え、インク中に含まれる顔料が露光光を吸収してしまうため、インク層の深部では露光量が不足しがちである。そのため、従来のラジカル重合性のインクは光に対する感度が低く、したがって、この技術で高品質な印刷物を得るためには非常に大掛かりな露光システムが必要である。

50

【0008】

比較的、酸素の影響を受けないインクとして、光カチオン重合性の感光性インクが提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、従来のこのタイプのインクには溶剤が含まれているため、環境に溶剤放出の問題があり、かつ硬化物がさらに硬化しやすくかつ非溶解性のためヘッドのつまりを生じやすいという問題があった。また、インクジェット吐出可能なCD-ROMのコーティング用カチオン硬化型感光性組成物が提案されている（例えば、特許文献4参照）。実際にインクジェット吐出できた組成はビニルエーテルと、発癌性などで問題のあるビスフェノールA型エポキシとを主体とするもので、やはり環境への放出などの問題が大きかった。さらに、特定の組成比のカチオン硬化性モノマーからなるインクジェットインクが提案されている（例えば、特許文献5参照）。これも非常に揮発性の高い特定のビニルエーテル化合物を必須成分として含むため、同様な問題があった。また、上記文献に記載されたような通常のビニルエーテル化合物は、顔料と組み合わせると具備した場合、重合性に乏しいという問題もあった。

10

【0009】

上述した液体インクの代わりに、「ソリッドインクジェットインク」を使用する技術も知られている。この技術では、常温で固体のインクを加熱により流動化させて被印刷面に吐出するため、基本的には非溶剤系となり、環境上の問題は低減される。また、このソリッドインクジェットの、吐出後の定着を行なうため、感光性を付与した例が開示されている（例えば、特許文献6参照）。しかしながら、色成分として通常に分散された顔料を使用した場合に液詰まりを生じ易く、また、インク中で顔料を均一に分散させることが難しい。そのため、この技術では、特殊で安定性に乏しくかつ高価であるマイクロカプセル型顔料や、使用可能な色成分が経時劣化を生じ易い染料に制限されるという問題がある。

20

【0010】

一方、インクジェット方式は本来、メディアである紙面上に直接液滴を照射するものであるが、通常は、それら媒体によって、印字が滲んだり、色感が変わるという問題がある。これらの問題を解決するために、一度感光性インクを1次媒体に吐出し、その表面で光により流動性を失う程度少しだけ硬化させ、その画像を二次媒体である紙などに転写するというインクジェット記録装置が提案されている（例えば、特許文献7参照）。かかる方式のプリンターとインクでは、転写に最適な状態の半硬化物を得るために、微妙な光照射量と照射環境の制御が必要であり、さらに、色ごとにその最適露光量が異なるため、カラー画像の印字には本質的に向いていないなどの問題があった。

30

【0011】

また特に、印刷面が吸収媒体である場合、従来のアクリル系光硬化性インクジェットインクは吸収紙面の内部では硬化しにくいという問題もあった。

【0012】

なお、従来の光カチオン硬化型のインクジェットインクには、その粘度変化が激しいという問題点があった。これは、一度経時変化などにより酸が発生するとなかなか失活しにくく、インクの暗反応が多いことに起因している。インクジェットインクの場合、粘度が変化すると、インクの飛翔形状の乱れ、印字再現性の減少、最悪の場合には吐出不良、インクづまりなどの致命的状態に陥りやすいため、この問題は極めて深刻であった。

40

【0013】

【特許文献1】

特開平8-62841号公報

【0014】

【特許文献2】

特開2001-272529号公報

【0015】

【特許文献3】

特公平2-47510号公報（EUP-0071345-A2）

【0016】

50

【特許文献4】

特開平9-183928号公報

【0017】

【特許文献5】

特開2001-220526号公報

【0018】

【特許文献6】

特開2000-44857号公報

【0019】

【特許文献7】

特開平10-250052号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有機溶剤を使用する必要がなく且つ高品質な印刷物を得るうえで大掛かりな露光システムを必要としない液体インク、および液体インクを用いて印刷物を製造することが可能なインクジェット記録装置を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様にかかる液体インクは、光照射により酸を発生する光酸発生剤と、色成分と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有することを特徴とする。

【0022】

本発明の他の態様にかかる液体インクは、光照射により酸を発生する光酸発生剤と、導電性粉体、絶縁性粉体、磁性粉体、誘電性粉体、および電磁波発熱性粉体からなる群から選択される少なくとも一種の粉体と、前記酸の存在下で重合し、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物およびオキセタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種以上の溶媒と、を含有することを特徴とする。

【0023】

本発明の他の態様にかかる液体インクは、光照射により酸を発生する光酸発生剤と、色成分と、前記酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒と、塩基性化合物を含有することを特徴とする。

【0024】

本発明の一態様にかかるインクジェット記録装置は、前記記録媒体を搬送する搬送手段と、前記搬送手段の上方に配置され、前記記録媒体上に前記液体インクを吐出してインク層を形成するインクジェット式記録ヘッドと、前記インク層に光を照射する光源と、前記インク層を加熱する加熱手段とを具備することを特徴とする。

【0025】

本発明の他の態様にかかるインクジェット記録装置は、前記記録媒体を搬送する搬送手段と、前記搬送手段に接触して回転する像担持体と、前記像担持体上に前記液体インクを吐出してインク層を形成するインクジェット式記録ヘッドと、前記インク層に光を照射する光源と、前記インク層を加熱する加熱手段と、加熱後の前記インク層を、圧力または圧力と熱とを利用して前記像担持体から前記記録媒体上へと転写する転写部材とを具備することを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。なお、各図において、同様または類似する機能を有する構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【0027】

本発明の一実施形態にかかる液体インクは、光照射により酸を発生する光酸発生剤と、色

10

20

30

40

50

成分と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有する。すなわち、本実施形態にかかる液体インクは、化学増幅型の感光性組成物である。ここでいう「液体インク」とは常温で流動性のインクを意味し、具体的には25℃における粘度が50cp、より好ましくは30cp以下であるインクを意味する。

【0028】

このような液体インクに光を照射すると、光酸発生剤が酸を発生し、この酸は重合性化合物の架橋反応の触媒として機能する。また、発生した酸はインク層内で拡散する。しかも、酸の拡散および酸を触媒とした架橋反応は、加熱することにより加速可能であり、この架橋反応はラジカル重合とは異なって、酸素の存在によって阻害されることがない。そのため、1つの光子で複数の架橋反応を生じさせることができ、高い感度を実現することができる。しかも、インク層の深部や吸収性のメディア内部でも架橋反応を速やかに進行させることができる。そのため、得られるインク層は、ラジカル重合系の場合と比較して密着性にも格段に優れる。

【0029】

したがって、このような液体インクを用いると、被印刷面に吐出した後に光照射および加熱を行なうことによって、インク層を速やかに非流動化することができる。すなわち、大規模な露光システムを必要とすることなく高品質な印刷物を得ることができる。なお、得られる非流動性の膜は熱可塑性（熱による再流動性であって、性質持続時間は短時間であってもかまわない）を示すものであることが望ましい。

【0030】

また、このような液体インクでは、ラジカル重合を利用する液体インクとは異なり、発癌性のラジカル発生剤や皮膚刺激や臭気が大きなラジカル重合性モノマーを使用する必要がない。そのため、本実施形態にかかる液体インクは取り扱いが容易である。

【0031】

さらに、本実施形態では、上述した重合性化合物を溶媒の少なくとも一部として使用し、典型的には、溶媒のほぼ全体を酸重合性の化合物で構成する。そのため、こうした重合性化合物の溶媒全体に対する割合が十分に高ければ、印刷時に有機溶剤が揮発することは殆どない。したがって、有機溶剤の揮発に起因した雰囲気汚染の問題を防止することができ、排気設備や溶剤回収機構などが不要となる。

【0032】

加えて、本実施形態では、有機溶剤を使用する必要がなく且つインク層を速やかに非流動化することができるため、性質が異なる様々な被印刷面に対して、滲みなどを殆ど生じることなく容易に画像を定着させることができ、しかも、インク層の乾燥に伴う被印刷面の劣化を生じ難い。さらに、本実施形態に係る液体インクは色成分として顔料を高濃度で含有することができるので、鮮明であり且つ耐候性に優れた印刷パターンを形成することができる。

【0033】

以下、本発明の実施形態にかかる液体インクの各成分を詳細に説明する。

【0034】

光照射により酸を発生する光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ジアゾニウム塩、キノンジアジド化合物、有機ハロゲン化物、芳香族スルフォネート化合物、バイスルフォニ化合物、スルフォニル化合物、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、スルファミド化合物、ヨードニウム化合物、スルフォニルジアゾメタン化合物、およびそれらの混合物などを使用することができる。

【0035】

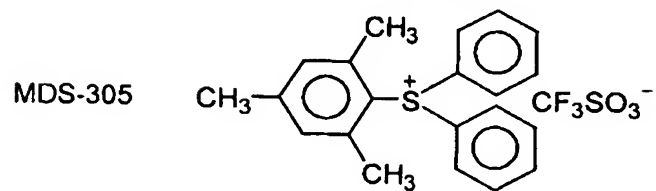
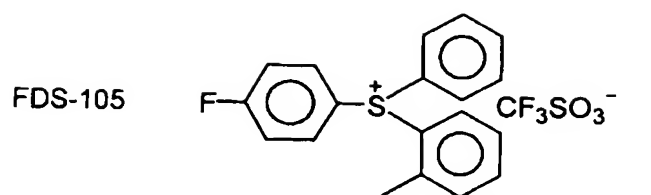
これらの化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 3, 4, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアジドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムp-エチルフェニルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフ

ェニルジアゾニウム 2-ナフチルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシ
 フェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、2, 5-ジエトキシ-4-N-4'-メト
 キシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニ
 ルスルフェート、2-メトキシ-4-N-フェニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキ
 シ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニル
 スルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、 α -メチルベンゾイントシレート、
 ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、みどり化学社製MPI-103 (CAS.
 NO. (87709-41-9))、みどり化学社製BDS-105 (CAS.
 NO. (145612-66-4))、みどり化学社製NDS-103 (CAS. NO.
 (110098-97-0))、みどり化学社製MDS-203 (CAS. NO. (12 10
 7855-15-5))、みどり化学社製Pyrogallol tritosylate
 (CAS. NO. (20032-64-8))、みどり化学社製DTS-102 (CA
 S. NO. (75482-18-7))、みどり化学社製DTS-103 (CAS. NO
 . (71449-78-0))、みどり化学社製MDS-103 (CAS. NO. (12
 7279-74-7))、みどり化学社製MDS-105 (CAS. NO. (11680
 8-67-4))、みどり化学社製MDS-205 (CAS. NO. (81416-37
 -7))、みどり化学社製BMS-105 (CAS. NO. (149934-68-9)
)、みどり化学社製TMS-105 (CAS. NO. (127820-38-6))、み
 どり化学社製NB-101 (CAS. NO. (20444-09-1))、みどり化学社
 製NB-201 (CAS. NO. (4450-68-4))、みどり化学社製DNB-1 20
 01 (CAS. NO. (114719-51-6))、みどり化学社製DNB-102 (C
 AS. NO. (131509-55-2))、みどり化学社製DNB-103 (CAS
 . NO. (132898-35-2))、みどり化学社製DNB-104 (CAS. NO
 . (132898-36-3))、みどり化学社製DNB-105 (CAS. NO. (1
 32898-37-4))、みどり化学社製DAM-101 (CAS. NO. (1886
 -74-4))、みどり化学社製DAM-102 (CAS. NO. (28343-24-
 0))、みどり化学社製DAM-103 (CAS. NO. (14159-45-6))、
 みどり化学社製DAM-104 (CAS. NO. (130290-80-1)、CAS.
 NO. (130290-82-3))、みどり化学社製DAM-201 (CAS. NO.
 (28322-50-1))、みどり化学社製CMS-105、みどり化学社製DAM- 30
 301 (CAS. No. (138529-81-4))、みどり化学社製SI-105 (C
 AS. No. (34694-40-7))、みどり化学社製NDI-105 (CAS.
 No. (133710-62-0))、みどり化学社製EPI-105 (CAS. No.
 (135133-12-9))、ダイセルUCB社製UVACURE 1591などを挙げ
 ることができる。

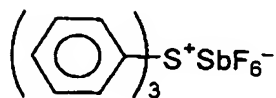
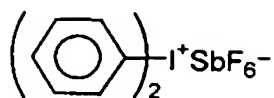
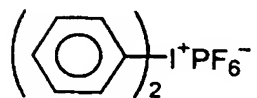
また、光酸発生剤として以下に示す化合物を用いることもできる。

【0036】

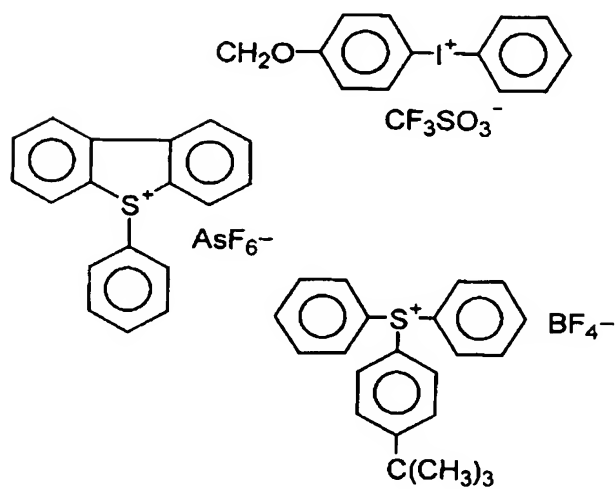
【化6】



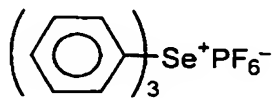
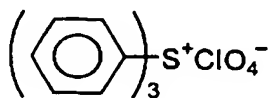
10



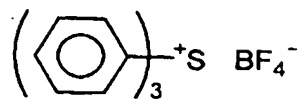
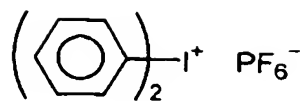
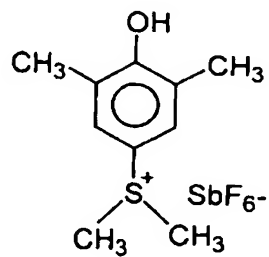
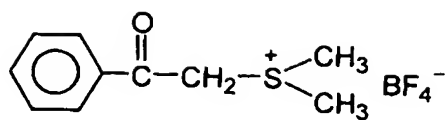
20



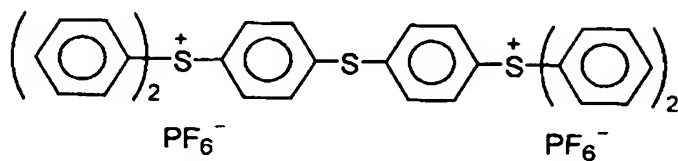
30



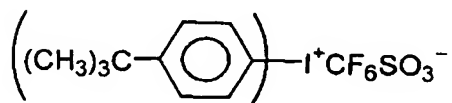
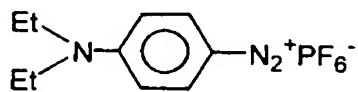
40



10

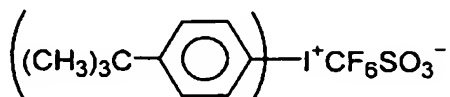
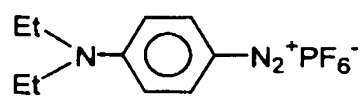
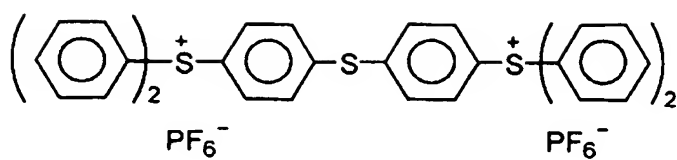


20

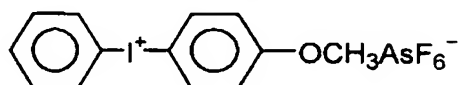
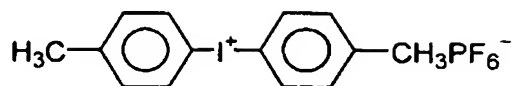
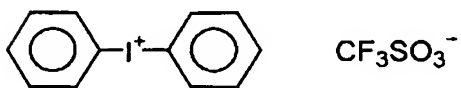
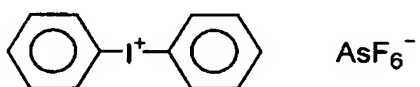
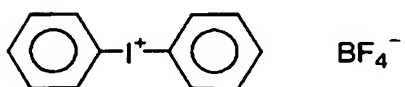
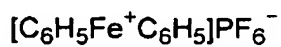


30

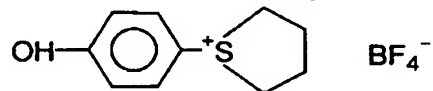
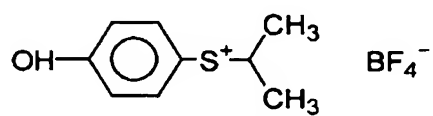
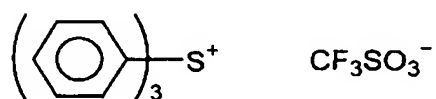
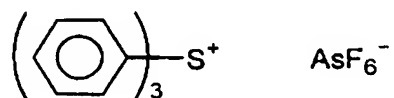
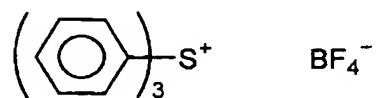




10

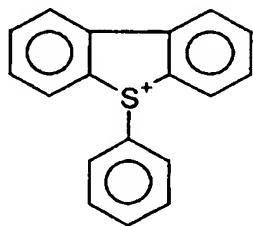
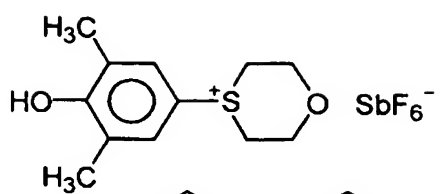


20

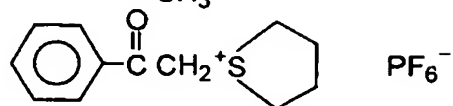
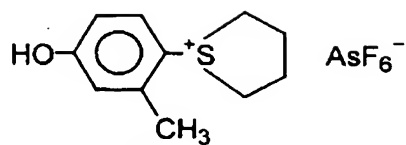
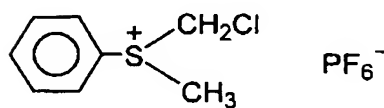
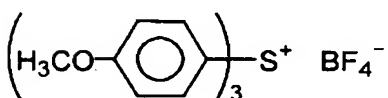
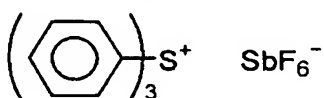
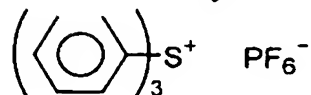


30

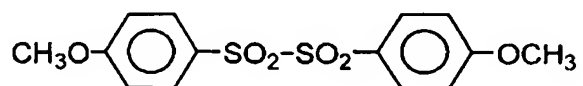
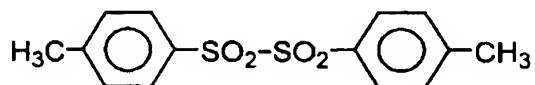
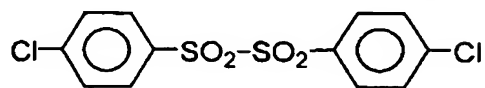
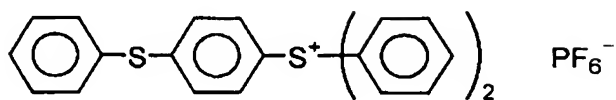
【化 9】



10

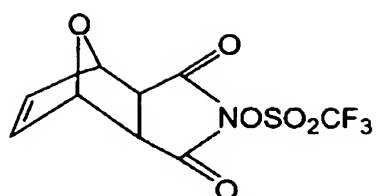
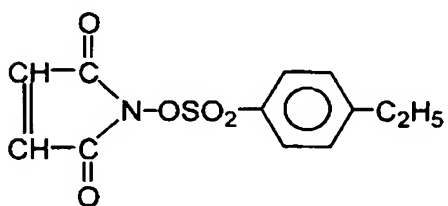
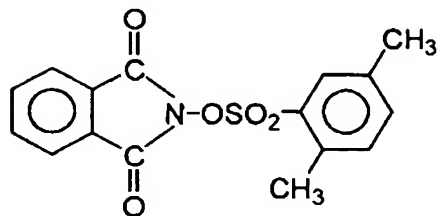
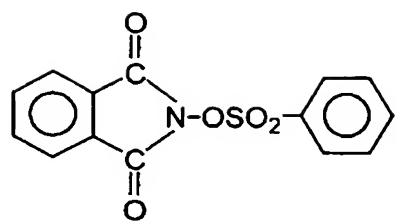


20

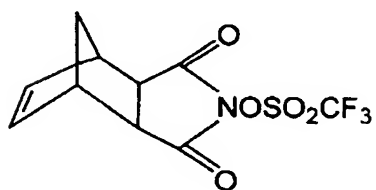


30

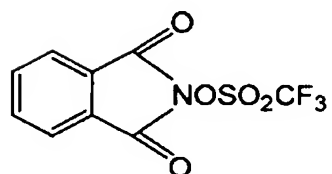
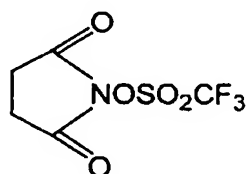
【化 1 0】



10

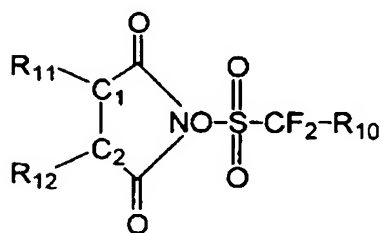
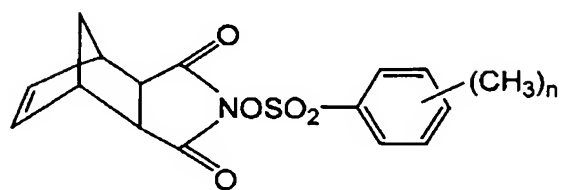
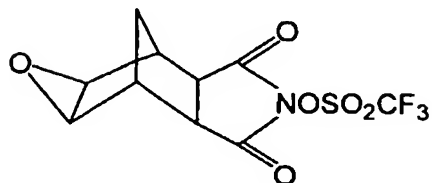
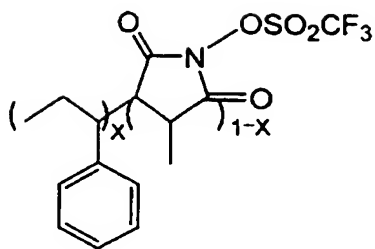


20



30

【化 1 1】



10

20

30

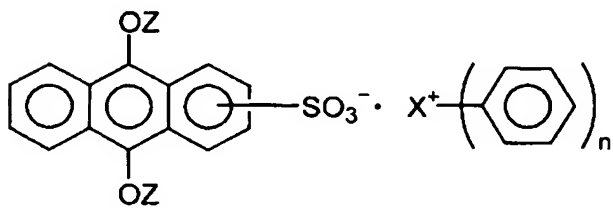
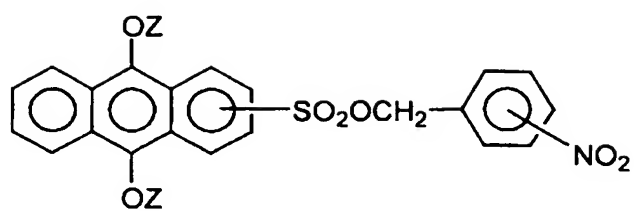
上記一般式において、 C_1 および C_2 はそれぞれ単結合または二重結合を形成した炭素原子を示し、 R_{10} は水素原子、フッ素原子、アルキル基、またはアリール基を示し、 R_{11} および R_{12} はそれぞれ1価の有機基を示している。 R_{11} と R_{12} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0037】

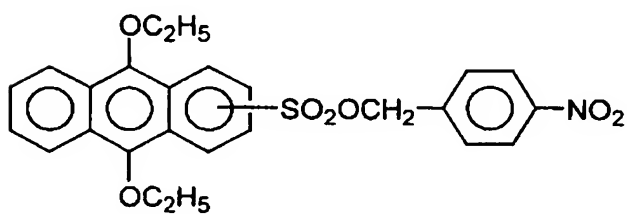
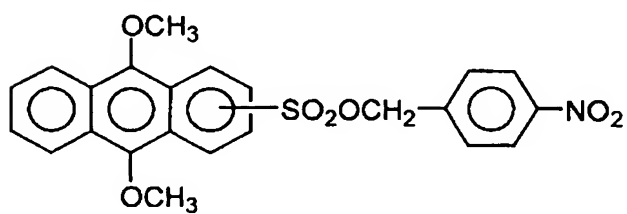
さらに、光酸発生剤として以下に示す化合物を用いることもできる。

【0038】

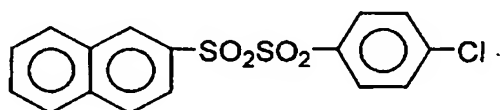
【化12】



10



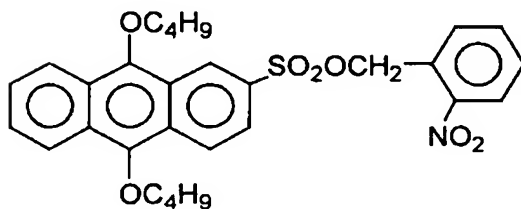
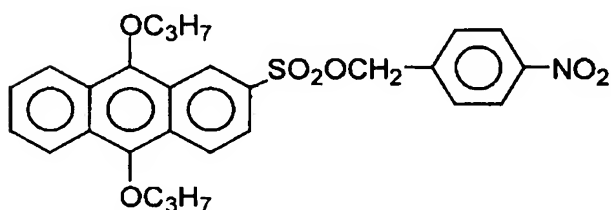
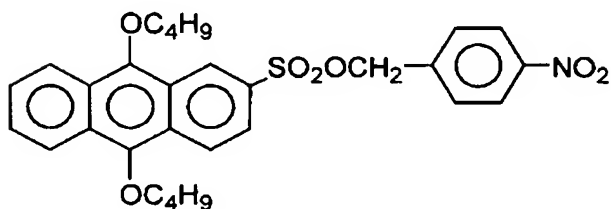
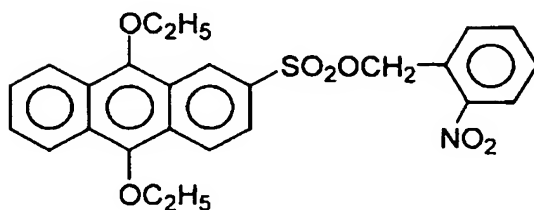
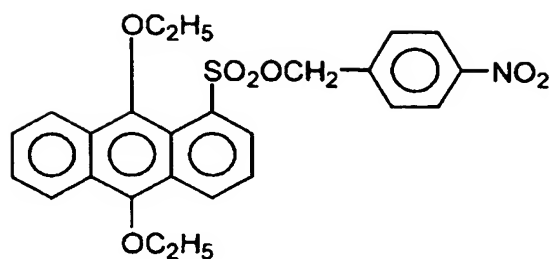
20



30

(上記一般式において、Zはアルキル基を示している。)

【化 1 3】



10

20

30

40

光酸発生剤としては、オニウム塩を使用することが望ましい。使用可能なオニウム塩としては、例えば、フルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パラトルエンスルホネートアニオン、及びパラニトロトルエンスルホネートアニオンを対イオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、及びスルホニウム塩を挙げることができる。特に、光酸発生剤は、下記一般式(4)及び(5)に示すオニウム塩またはハロゲン化トリアジン化合物を含有していることが好ましい。この場合、感度と安定性との双方で有利である。

【0039】

【化14】



上記一般式中、R6乃至R10はそれぞれ芳香族基及びカルコゲニド原子と芳香族とを有する官能基の何れか一方を示し、C1乃至C2はそれぞれカルコゲニド原子を示し、A4及びA5はそれぞれ PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、及び CH_3SO_3^- からなる群より選択されるアニオン種を示し、m及びnは整数を示す。なお、ここでいう「カルコゲニド原子」はカルコゲン原子とカルコゲン原子よりも陽性な原子を意味する。また、「カルコゲン原子」は、硫黄、セレン、テルル、ポロニウム、または沃素原子を意味する。

【0040】

一般式(4)または(5)で示されるオニウム塩は、硬化反応性が高く、しかも、常温での安定性に優れる。そのため、上記の液体インクが光を照射していない状態で硬化するのを抑制することができる。

【0041】

上記一般式(4)または(5)に示す化合物を光酸発生剤として使用する場合、カルコゲニド原子は硫黄原子またはヨウ素原子であることが熱的安定性や水分に対する安定性の観点で好ましい。また、この場合、アニオン種は非有機酸、特に PF_6^- であることが酸性度や熱的安定性の観点から望ましい。感光性能と併せた場合、フェニルスルフォニウム骨格を有するヘキサフルオロフォスフェート化合物は特に望ましい。

【0042】

光酸発生剤は、場合によって、増感色素をさらに含んでもよい。増感色素としては、例えば、アクリジン化合物、ベンゾフラビン類、ペリレン、アントラセン、およびレーザー色素類などを挙げることができる。

【0043】

光酸発生剤としてキノンジアジド化合物を使用する場合、ナフトキノンジアジドスルホンクロリドやナフトキノンジアジドスルホン酸のような塩類を使用することができる。

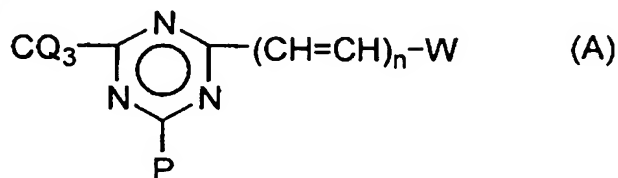
【0044】

光酸発生剤として使用可能な化合物として例示した有機ハロゲン化物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物を意味し、例えば、米国特許第3515552号、第3536489号、及び第3779778号、並びに、西独特許公開公報2243621号に記載の化合物を挙げることができる。さらに詳しくは、例えば、米国特許第3515552号に記載されるカーボンテトラブロミド、テトラ(プロモメチル)メタン、テトラプロモエチレン、1, 2, 3, 4-テトラプロモブタン、トリクロロエトキシエタノール、p-ヨードフェノール、p-プロモフェノール、p-ヨードビフェニル、2, 6-ジプロモフェノール、1-プロモ-2-ナフトール、p-プロモアニリン、ヘキサクロロ-p-キシレン、トリクロロアセトアニリド、p-プロモジメチルアニリン、テトラクロロテトラヒドロナフタレン、 α , α' -ジプロモキシレン、 α , α , α' , α' -テトラプロモキシレン、ヘキサプロモエタン、1-クロロアントラキノ、 ω , ω , ω -トリプロモキナリジン、ヘキサプロモシクロヘキサン、9-プロモフルオレン、ビス(ペンタクロロ)シクロペンタジフェニル、ポリビニリデンクロライド、及び2, 4, 6-トリクロロフェノキシエチルビニルエーテル、米国特許第3779778号に記載されるヘキサプロモエタン、 α , α , α -トリクロロアセトフェノン、トリプロモトリクロロエタン、及びハロメチル-S-トリアジン類を挙げることができる。とりわけ、ハロメチル-S-トリアジン類、例えば2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-メチル-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジンは好ましい。さらに好ましい有機ハロゲン化物としては、米国特許第3987037号に開示される、ビニルハロメチル-S-トリアジン

で置換された化合物が挙げられる。このビニルハロメチル-S-トリアジン化合物は、少なくとも1つのトリハロメチル基と少なくとも1つのエチレン性不飽和結合でトリアジン環と共役している基とを有する光分解性のS-トリアジン類であり、下記一般式(A)で表わされる。

【0045】

【化15】

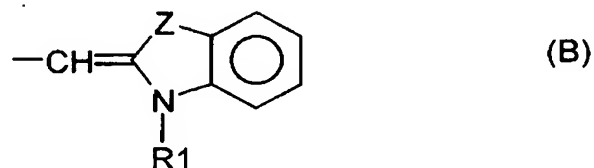


10

なお、上記一般式(A)において、Qは臭素または塩素原子を示し、Pは-CQ₃、-NH₂、-NHR、-NR₂、または-OR基を示し、Rはフェニルもしくは炭素数6以下の低級アルキル基を示し、nは1乃至3の整数を示し、Wは芳香環、複素環、または下記一般式(B)で表わされる基である。

【0046】

【化16】



20

上記一般式(B)において、Zは酸素もしくは硫黄原子を示し、R₁は低級アルキル基もしくはフェニル基を示す。

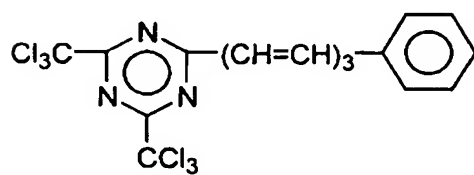
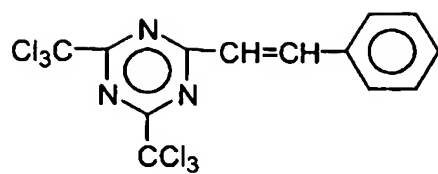
【0047】

上記一般式(A)においてWで表わされる芳香環もしくは複素環はさらに置換されていてよく、その置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フェニル基、炭素数6以下の低級アルキル基、ニトロ基、フェノキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、アセチル基、アミノ基、及びアルキルアミノ基を挙げることができる。また、上記一般式(A)で表わされるビニルハロメチル-S-トリアジン化合物の具体的な例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

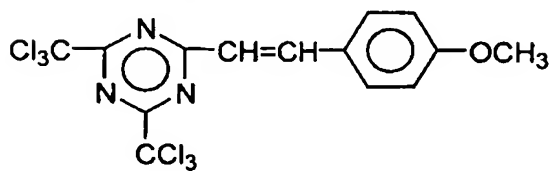
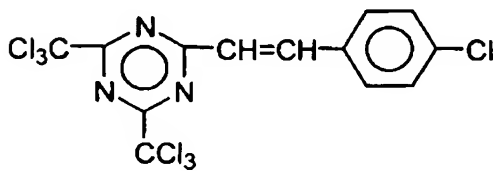
【0048】

【化17】

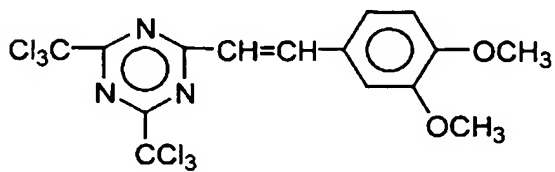
30



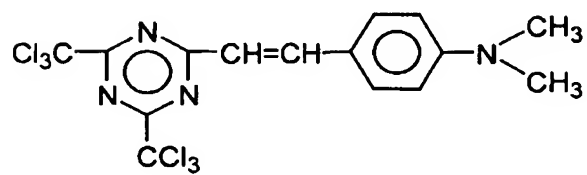
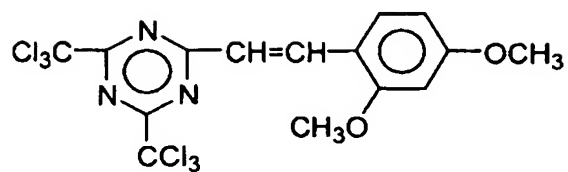
10



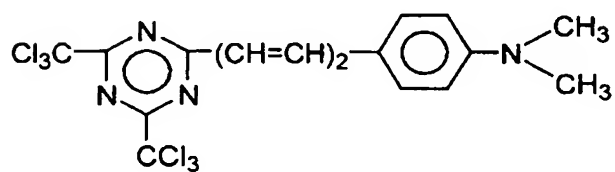
20



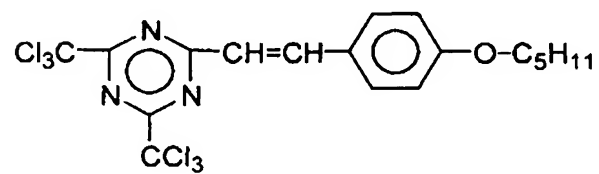
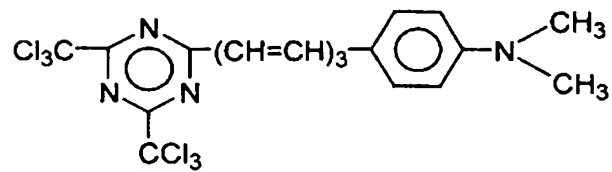
【化 1 8】



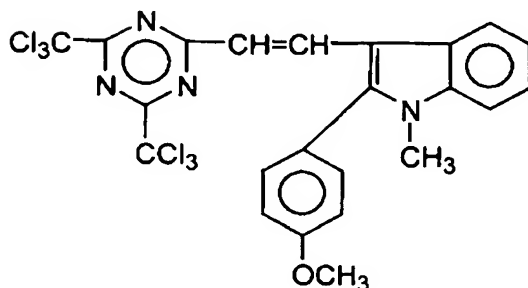
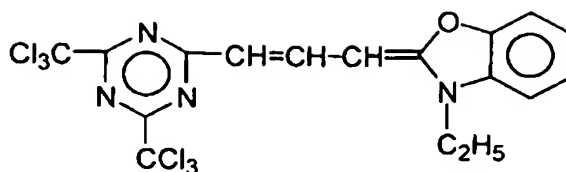
10



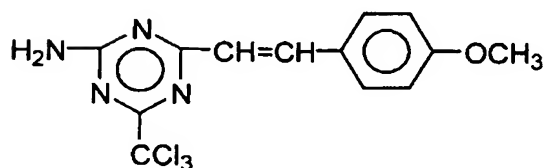
20



30



10



20

この他にも、トリハロメタンを骨格内に導入したトリアジン環を有する化合物も光酸発生剤として好適に用いることが可能である。また、トリアジン環が4以上の共役した2重結合を有する場合、感光波長が長波長化する。したがって、通常の高圧水銀ランプなどを光源として用いる場合、そのような化合物を使用することが好ましい。なお、上記の化合物としては、例えば、ナフタレン置換基を有するトリアジンや縮合トリアジン化合物を挙げることができる。

30

【0049】

さらに、光解離性を持つ酸エステルなども光酸発生剤として好適に用いることができる。そのような化合物としては、例えば、アルミシラノールのオルトニトロベンジルエステルを挙げることができる。

【0050】

液体インク中における光酸発生剤の含有量は、使用する光酸発生剤の酸発生効率や添加する色成分の量などに応じて設定することができる。例えば、顔料の濃度が5重量%程度である場合には、光酸発生剤は液体インク中に含まれる酸の存在下で重合する溶媒100重量部に対して、通常、1重量部乃至10重量部、好ましくは2重量部乃至8重量部、より好ましくは2重量部乃至6重量部の割合で添加される。特にかかるより好ましい範囲であると、インクの保存安定性や、配管、ヘッド部材の腐食性も低減するため望ましいものとなる。光酸発生剤の溶媒100重量部に対する割合が1重量部未満である場合には液体インクの感度が低くなる。一方、10重量部を超えると、インクの経時間的増粘が激しくなり塗膜性や光硬化後のインク膜の硬度が低下する。また、記録装置の配管やヘッド部材の腐食が生じることがある。

40

【0051】

色成分としては、顔料及び／または染料を含有することができる。但し、本発明においては、その機構に酸を使用しているため、酸により退色しやすい染料よりも顔料の方が望ましい。

色成分として利用可能な顔料は、顔料に要求される光学的な発色・着色機能を有するもの

50

であれば特に限定されず、任意のものを用いることができる。ここで使用する顔料は、発色・着色性に加えて、磁性、蛍光性、導電性、あるいは誘電性等のような他の性質をさらに示すものであってもよい。この場合には、画像に様々な機能を付与することができる。また、耐熱性や物理的強度を向上させ得る粉体を加えることもできる。

【0052】

使用可能な顔料としては、例えば、光吸収性の顔料を挙げることができる。そのような顔料としては、例えば、カーボンブラック、カーボンリファインド、及びカーボンナノチューブのような炭素系顔料、鉄黒、コバルトブルー、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化クロム、及び酸化鉄のような金属酸化物顔料、硫化亜鉛のような硫化物顔料、フタロシアニン系顔料、金属の硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、及びリン酸塩のような塩からなる顔料、並びにアルミ粉末、ブロンズ粉末、及び亜鉛粉末のような金属粉末からなる顔料を例示することができる。

10

【0053】

また、例えば、染料キレート、ニトロ顔料、アニリンブラック、ナフトールグリーンBのようなニトロソ顔料、ボルドー10B、レーキレッド4Rおよびクロモフタールレッドのようなアゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む。）、ピーコックブルーレーキおよびローダミンレーキのようなレーキ顔料、フタロシアニンブルーのようなフタロシアニン顔料、多環式顔料（ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノロン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラノン顔料など）、チオインジゴレッドおよびインダトロンプルーのようなスレン顔料、キナクリドン顔料、キナクリジン顔料、並びにイソインドリノン顔料のような有機系顔料を使用することもできる。

20

【0054】

黒インクで使用可能な顔料としては、例えば、コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、三菱化学社製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No2200B、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、およびSpecial Black 4などのようなカーボンブラックを挙げることができる。

30

【0055】

イエローインクで使用可能な顔料としては、例えば、Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14C、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment

40

50

t Yellow 98、C. I. Pigment Yellow 114、および Pigment Yellow 180等が挙げられる。特にこれらの黄色顔料の中で、酸に対する色劣化が少ない Pigment Yellow 180が望ましい。

【0056】

また、マゼンタインクで使用可能な顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 123、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 57:1、および C. I. Pigment Red 112等が挙げられる。

【0057】

さらに、シアンインクで使用可能な顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:34、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Vat Blue 4、および C. I. Vat Blue 60等が挙げられる。

【0058】

天然クレイ、鉛白や亜鉛華や炭酸マグネシウムなどの金属炭酸化物、バリウムやチタンなどの金属酸化物のような白色顔料も、色成分として有用である。白色顔料を含有した液体インクは、白色印刷に使用可能なだけでなく、重ね書きによる印刷訂正や下地補正に使用することができる。

【0059】

蛍光性を示す顔料としては、無機蛍光体及び有機蛍光体の何れを使用してもよい。無機蛍光体の材料としては、例えば、 MgWO_4 、 CaWO_4 、 $(\text{Ca}, \text{Zn})(\text{PO}_4)_2$: Ti^{4+} 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Ti 、 BaSi_2O_5 : Pb^{2+} 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Sn^{2+} 、 SrFB_2O_3 : Eu^{2+} 、 $\text{MgAl}_6\text{O}_{27}$: Eu^{2+} 、タンゲステン酸塩、イオウ酸塩のような無機酸塩類を挙げることができる。また、有機蛍光体の材料としては、例えば、アクリジンオレンジ、アミノアクリジン、キナクリン、アニリノナフタレンスルホン酸誘導体、アンスロイルオキシステアリン酸、オーラミンO、クロロテトラサイクリン、メロシアニン、1, 1'-ジヘキシル-2, 2'-オキサカルボシアニンのようなシアニン系色素、ダンシルスルホアミド、ダンシルコリン、ダンシルガラクシド、ダンシルトリジン、ダンシルクロリドのようなダンシルクロライド誘導体、ジフェニルヘキサトリエン、エオシン、 ϵ -アデノシン、エチジウムブロミド、フルオレセイン、フォーマイシン、4-ベンゾイルアミド-4'-アミノスチルベン-2, 2'-スルホン酸、 β -ナフチル3リン酸、オキソノール色素、パリナリン酸誘導体、ペリレン、N-フェニルナフチルアミン、ピレン、サフラニンO、フルオレスカミン、フルオレセインイソシアネート、7-クロロニトロベンゾ-2-オキサー-1, 3-ジアゾル、ダンシルアジリジン、5-(ヨードアセトアミドエチル)アミノナフタレン-1-スルホン酸、5-ヨードアセトアミドフルオレセイン、N-(1-アニリノナフチル4)マレイミド、N-(7-ジメチル-4-メチルクマニル)マレイミド、N-(3-ピレン)マレイミド、エオシン-5-ヨードアセトアミド、フルオレセインマーキュリーアセテート、2-(4'-(2'-ヨードアセトアミド))アミノナフタレン-6-スルホン酸、エオシン、ローダミン誘導体、有機EL色素、有機ELポリマーや結晶、 dendrimer等を挙げることができる。

【0060】

インク層の耐熱性や物理的強度を向上させ得る粉体としては、例えば、アルミニウムやシリコンの酸化物もしくは窒化物、フィラー、シリコンカーバイドなどを挙げることができる。また、インク層に導電性を付与するために、導電性炭素顔料、カーボン繊維、銅、銀

、アンチモン、貴金属類などの粉体を添加してもよい。酸化鉄や強磁性粉は磁性の付与に適しており、高誘電率なタンタル、チタン等の金属酸化粉なども配合することができる。

【0061】

また、本実施形態に係る液体インクで顔料の補助成分として染料を添加することが可能であり、例えば、アゾイック染料、硫化（建材）染料、分散染料、蛍光増白剤、油溶染料のような、酸性、塩基性が低く、溶媒に対して溶解性の高い染料が通常用いられるが、なかでもアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノ系、アジン系などの油溶染料が好適に用いられる。例えば、C. I. Solvent Yellow-2、6、14、15、16、19、21、33、56、61、80など、Diaresein Yellow-A、F、GRN、GGなど、C. I. Solvent Violet-8、13、14、21、27など、C. I. Disperse Violet-1、Sumiplast Violet RR、C. I. Solvent Blue-2、11、12、25、35など、Diaresein Blue-J、A、K、Nなど、Orient Oil Blue-I IN、#603など、Sumiplast Blue BGなどを挙げることができる。

10

【0062】

上述した顔料や染料は単独で使用してもよく或いは混合して使用してもよい。また、吸光性、彩度、色感などを高めるために、上述した顔料と染料との双方を添加してもよい。さらに、顔料の分散性を高めるために、高分子バインダとの結合やマイクロカプセル化処理などを施してもよい。

20

【0063】

色成分の含有量は、1重量部以上25重量部以下の量で配合されることが望ましい。1重量部未満の場合には、十分な色濃度を確保することが困難となる。一方、25重量部を超えると、インク吐出性が低下する。より好ましくは、色成分の含有量は2重量部から8重量部の範囲である。

【0064】

また、粉体成分の含有量は1重量%乃至50重量%であることが望ましい。粉体成分の含量が1重量%未満である場合には感度上昇等の効果が不十分となり、50重量%を超えると解像性や感度が低下することがある。

【0065】

上述した色成分や粉体の平均粒径は、可能な限り小さいことが望ましい。こうした色成分や粉体の粒径は、通常、液体インクを吐出するノズルの開口径の1/3以下であり、より好ましくは1/10程度である。なお、このサイズは典型的には10 μ m以下であり、好ましくは5 μ m以下である。印刷用インクジェットインクとして好適な粒子径は0.35 μ m以下の大きさであり、通常は0.1~0.3 μ mの間の平均粒子径を有する。

30

【0066】

酸の存在下で重合する溶媒は、こうした特性を有する重合性化合物から実質的になるものであってもよい。「溶媒は重合性化合物から実質的になる」ことは、「溶媒が重合性化合物のみからなる」ことと、「重合性化合物と不可避免的に混入した微量の不純物とからなる」こととを包含する。また、「不可避免的に混入した微量の不純物」は、全溶媒中に最大で10重量%以下の濃度で存在することができる。好ましくは通常5重量%以下である。これを越えると、実質的に残りの溶剤が空气中に飛散し、安全上の問題が低下したり、硬化物内部に残存したりして、硬化性能が低下するおそれがある。

40

【0067】

酸の存在下で架橋する重合性化合物は、単独で50℃以下で100cP (=mPa·s)以下程度の流動性を有していることが望ましい。そのような化合物としては、エポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量1000以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリルまたはビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラミン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファーマチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリル

50

などのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー類を併せて使用することが挙げられる。

【0068】

酸の存在下で架橋する重合性化合物が脂肪族骨格や脂環式骨格を有する場合、こうした重合性化合物に加えて上述した他の成分を添加すると、露光時の液体インクの透明度を高め、硬化後のインク層に適当な熱可塑性や再溶解性を付与することができる。そのため、感度、定着性、転写性、メンテナンス性が向上する。特に、重合性化合物が脂環式骨格を有するエポキシ化合物である場合には、反応性に加えて、ある程度の高沸点と低粘度とを両立させることができる。

【0069】

少量の添加量であれば、比較的分子量が高く且つ、例えば常温で個体のような粘性が高い化合物が溶媒中にさらに含有されていてもよい。こうした成分を含有することによって、硬化後のインク層の可撓性や顔料の分散性を高めることが可能となる。さらに価数の大きな反応性の高い化合物を用いた場合には、その硬化物の硬度や溶媒耐性を向上できる。そのような化合物としては、例えば、長鎖アルキレン基などによって結合されたエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量5000以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリル又はビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラニン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファーマチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー及びそのモノマー1種以上が重合したオリゴマーが挙げられる。

【0070】

また、溶媒には、上述した化合物に加えて、ビニルアルコールの単独もしくは共重合体、カゼイン、セルロースのように酸反応性・脱水縮合性のOH基、COOH基、アセタール基等を有する分子量5000以下の樹脂、同じく分子量5000以下のポリカーボネート樹脂、ポリアミック酸、ポリアミノ酸もしくはアクリル酸と側鎖に酸重合性二重結合を有するビニル化合物との共重合体、ビニルアルコールと側鎖に酸重合性二重結合を有するビニル化合物との共重合体、およびメチロール化されたメラミン化合物をさらに含有されていてもよい。

【0071】

特に、前述の光酸発生剤の含有量が液体インク中に含まれる全酸の存在下で重合する溶媒100重量部に対して1重量部以上10重量部以下であり、色成分として顔料が用いられる場合には、溶媒の少なくとも50重量部は、常温常圧で50mPa・s以下の粘度、摂氏150℃以上の沸点を有する脂環式骨格および／または脂肪族骨格を有する酸重合性化合物であることが好ましい。

【0072】

脂環式骨格および／または脂肪族骨格を有する酸重合性化合物を用いることによって、露光時の液体インクの透明性を高めることができる。その結果、硬化後のインク層に適切な熱硬化性や再溶解性を付与することができる。そのため、感度、定着性、転写性、メンテナンス性が向上する。特に、脂環式骨格を有するエポキシ化合物の場合には、反応性に加えて、ある程度の高沸点と低粘度とを両立することができる。

【0073】

酸重合性化合物の常温常圧における粘度が50mPa・s以下であることによって、液体インクに十分な流動性を付与することができ、沸点が150℃以上であることによって、液体インクに含有される揮発性分を極力低減することができる。

【0074】

酸重合性化合物がエポキシ化合物の場合、化合物としては、例えば、炭素数1ないし15程度の2価の脂肪族骨格または脂環式骨格を有する炭化水素基、あるいは、脂肪族鎖または脂環式骨格を一部に有する2価の基の一方あるいは両方に、エポキシ基あるいは脂環式

10

20

30

40

50

エポキシ基を有する化合物を挙げることができる。

【0075】

こうした条件を備えたエポキシ化合物は、溶媒中に少なくとも50重量部含有されていれば、その効果を発揮することができる。なお、エポキシ化合物のみで溶媒を構成する場合には、その含有量は液体インク全体に対して30重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。30重量%未満の場合には、ノズルつまりが生じたり、熱可塑性が低下するおそれがある。

【0076】

上述したような分子骨格に導入されるエポキシ基の数に特に制限はないが、硬化後のインク層に可撓性や再溶解性を付与するには、多くとも2乃至3程度の価数とすることが望ましい。そのようなエポキシ化合物としては、例えば、以下の一般式(1)または(2)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0077】

【化20】



上記一般式(1)、(2)において、R1ないしR5はそれぞれエポキシ基または脂環骨格を有するエポキシ基を示し、A1およびA2は官能基を示している。

一般式(1)または(2)で表わされる化合物は、通常、粘度が1cPないし30cP程度である。したがって、これら化合物の使用は、液体インクを十分に低粘度とするのに有効である。低粘度のエポキシ化合物の含有量は、溶媒全量中50重量部以上であれば、その効果を発揮することができる。ただし、過剰に含有されると、インクジェットの吐出が乱れたり、揮発性が増大するおそれがあるので、その含有量の上限は90重量部にとどめることが望まれる。

【0078】

前記一般式(1)または(2)で表わされるエポキシ化合物は、下記一般式(3)で表わされるエポキシ化合物とともに用いられることが好ましい。下記一般式(3)に示す脂環式エポキシ化合物は、通常、粘度が20cPないし500cP程度の高粘度化合物である。したがって、この化合物の使用は、硬化後のインク層に可撓性、あるいは逆に硬度などを付与するのに有効である。

【0079】

【化21】



上記一般式(3)において、R4およびR5はそれぞれエポキシ基または脂環骨格を有するエポキシ基を示し、A3はアルキレン基および/または脂環式骨格とを少なくとも有するk+1価の官能基(kは自然数)を示している。

【0080】

例えば、液体インク100重量部に対して、低粘度エポキシ化合物を50重量部ないし90重量部、高粘度エポキシ化合物を10重量部ないし40重量部の割合で添加した場合、吐出に必要な最低限の流動性(50℃で30cP以下の粘度)を実現するうえで有利である。特に、低粘度エポキシ化合物と高粘度化合物との重量比を、ほぼ1:1ないし10:1とすることが好ましい。低粘度エポキシ化合物と高粘度エポキシ化合物とをこのように組み合わせる場合には、光酸発生剤としては、上述した一般式(4)または(5)で表わされる化合物を用い、顔料の配合量は1重量部以上25重量部以下とすることが望ましい。これによって、吐出に適切な粘度、光硬化性、熱可塑性、および再溶解性という特性を全て備えた液体インクが得られる。

【0081】

また、下記一般式(6)で表わされるエポキシ化合物を脂環式エポキシ化合物と併用して用いた場合には、液体インクの硬化性能のなかでも、密着性および硬化性を特に向上させることができる。

【0082】

【化22】



上記一般式(6)中、 R^{11} はグリシジルエーテル基、 R^{12} は炭素数1ないし6のアルキレン基または水酸基置換アルキレン基、または炭素数6ないし15の脂環式骨格または水酸基置換の脂環式骨格を有するアルキレン基であり、 j は1ないし3である。

【0083】

脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、ダイセル化学社製のセロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2000、セロキサイド3000に例示される脂環式エポキシ、エポキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物であるサイクロマーA200、サイクロマーM100、MGMAのようなメチルグリシジル基を有するメタクリレート、低分子エポキシ化合物であるグリシドール、 β -メチルエピコロールヒドリン、 α -ピネンオキサイド、C12~C14の α -オレフィンモノエポキシド、C16~C18の α -オレフィンモノエポキシド、ダイマックS-300Kのようなエポキシ化大豆油、ダイマックL-500のようなエポキシ化亜麻仁油、エポリッドGT301、エポリッドGT401のような多官能エポキシなどを挙げることができる。さらに、サイラキュアのような米国ダウケミカル社の脂環式エポキシや、水素添加し且つ脂肪族化した低分子フェノール化合物の水酸基末端をエポキシを有する基で置換した化合物、エチレングリコールやグリセリン、ネオペンチルアルコールやヘキサンジオール、トリメチロールプロパンなどの多価脂肪族アルコール/脂環アルコールなどのグリシジルエーテル化合物、ヘキサヒドロフタル酸や、水添芳香族の多価カルボン酸のグリシジルエステルなどを使用することができる。

【0084】

また、画像の耐薬品性を向上させるために、ダイセル化学社製エポリッドPB3600、PB3600Mなどのエポキシ化ポリブタジエン、EHPE3150、EHPE3150CEなどの高耐候性および高Tgを有する透明液状エポキシ樹脂等を添加してもよい。あるいは、これらに加え、ラクトン変性脂環エポキシ樹脂を加えても構わない。例えば、ダイセル社製プラクセルGL61、GL62、G101、G102、G105、G401、G402、G403Xなどを例示することができる。

【0085】

なかでも、セロキサイド2000、セロキサイド3000、 α -ピネンオキサイドエチレングリコールやグリセリン、ネオペンチルアルコールやヘキサンジオールのアルコールをグリシジルエーテルに変性した化合物が、粘度、揮発性の観点から望ましい。

【0086】

特に、以下のように選択された成分を所定の割合で配合した場合には、感光性能に加え、硬化後のインク層の硬度、密着性、および転写性も申し分ないものとなる。具体的には、酸の存在下で重合する化合物の組み合わせとしてテルペノイド骨格またはノルボルナン骨格を有する脂環エポキシ化合物を30重量部ないし70重量部、および2個以上のグリシジルエーテル基が炭素数6以内の脂肪族骨格を有するエポキシ化合物を30重量部ないし70重量部、光酸発生剤として、フェニルスルフォニウム骨格を有するヘキサフルオロフォスフェート化合物を1重量部ないし6重量部、および色成分として顔料を1重量部ないし10重量部の割合で配合した場合である。

【0087】

かかる脂環エポキシ化合物としては、例えば、リモネン(ジ)オキサイド、(ジ)オキサ

ビスクロヘプタンおよびその置換化合物が挙げられ、炭素数6以内の脂肪族骨格を有するエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジジルエーテル、グリセロールジ(トリ)グリシジルエーテル、および1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなどがあげられる。これらのなかでも、リモネンジオキサイドとネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルとの組み合わせが最も好適である。なお、炭素数が6を越えた場合には、硬化後のインク層の硬度や密着性、転写性が低下するおそれがある。なお、炭素数が6を越えた場合であっても脂環式骨格を構造内に含めば、硬化後のインクの硬度は維持することができ、最大炭素数15程度までは同様な性状を得ることができる。例えばこのような化合物としては、水添ビスフェノールAや、ビスフェノールのグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。ただし、これらの化合物は一般に粘度が高いため、実質的に前者の炭素数6以下のエポキシ化合物を用いることが望ましい。

10

【0088】

上述したようにエポキシ化合物を組み合わせた場合、硬化後のインク層は、最低50℃、好ましくは80℃程度の温度から再流動化するため、定着や転写を良好に行なうことができる。さらに、この場合、硬化後のインク層が液体インク中に再溶解したり、或いは、比較的安全なエタノールなどの低級アルコールやアイソパーなどの低沸点石油成分からなる有機溶媒にも可溶となる。したがって、ノズルつまりが発生するのを抑制することができ、また、ノズルのつまりを生じたとしても容易にノズルつまりを解消可能となる。すなわち、ヘッドメンテナンス性が格段に向上する。

20

【0089】

なお、印刷物に要求される特性は、その用途に応じて異なる。例えば、印刷物を缶やペットボトルの外装や油性材料からなる容器の外装などに使用する場合には、印字画像の溶剤耐性が要求される。さらに、より高速な印字にも対応するため、高い効果速度が要求される場合がある。

【0090】

かかる場合、上述してきた脂環・脂肪族エポキシ化合物に加えて、前述のようにフェノール性水酸基を有する化合物、例えばビスフェノールAのグリシジルエーテル化合物や、フェノールノボラックやポリヒドロキシスチレンをはじめとするフェノール系オリゴマーのグリシジルエーテル化合物や、スチレンオキシドのような、一般の芳香族エポキシ化合物を添加してもよい。

30

【0091】

さらに、例えば数十m毎分という高速な印字が求められる場合や、溶剤への耐性が要求される場合には、酸で重合する溶媒として、芳香族オキセタン化合物を使用することによりこれを達成することができる。ただしこれら芳香族オキセタン化合物を主に用いた場合、粘度が著しく上昇するため、さらに脂環式エポキシ化合物および又は2価以上の脂肪族または脂環式オキセタン化合物を添加することが望ましい。ただし、かかる脂肪族オキセタンは構造内に一部エーテル結合を含有してもかまわない。かかる化合物の混合組成比として望ましいのは、転写性能と粘度適性を鑑みれば芳香族オキセタン化合物が0~40重量部の範囲であり、溶剤耐性を鑑みれば脂環式骨格を有するエポキシ化合物が50重量部以下である。また、硬化促進の観点からかかるインク内のオキセタン化合物の総添加量は少なくとも40重量部以上である事が望ましく、また、硬化硬度の観点から脂環式骨格と芳香族骨格を有する化合物の総量が少なくとも30重量部以上であることが望ましい。

40

【0092】

これらの範囲を逸脱すると、硬化速度、転写性能、吐出性能、溶剤耐性のいずれかが損なわれるおそれがある。

【0093】

ただし、印刷物にさらに溶解性の高い溶剤への耐性を要求される場合は、上記範囲を超えて芳香族オキセタン化合物を増加することができる。ただし、その場合、粘度の上昇が大きな問題となるため、アクリル側鎖にオキセタンを有する化合物や、ビニルエーテル化合

50

物のような低粘度化合物を組み合わせる用いることが望ましいものとなる。

【0094】

2価以上の脂肪族または脂環式オキセタン化合物としては、例えば、(ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサン、ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサンや、ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ノルボルナンなどの脂環に1以上のオキセタン含有基が導入された化合物、エチレングリコールやプロピレングリコール、ネオペンチルアルコールなど脂肪族多価アルコールに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのようなオキセタン含有アルコールを脱水縮合させたエーテル化合物)などが挙げられる。

10

【0095】

また、芳香族骨格を含むオキセタン化合物としては、例えば1,4-ビス((1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)ベンゼン、1,3-ビス((1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)ベンゼン、4,4'-ビス((3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)ビフェニル、フェノールノボラックオキセタン類があげられる。

【0096】

オキセタン基を側鎖に有するアクリル化合物またはメタクリル化合物などを用いた場合も、粘度の上昇を抑えられるほかオキセタン化合物と同様の硬化加速効果を得ることができる。

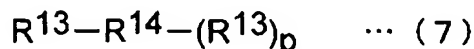
【0097】

硬化速度の向上、印字画像の溶剤耐性、に加えてさらなる粘度の低下と硬化硬度の向上が要求される場合には、液体インク中に下記一般式(7)で表わされるビニルエーテル化合物を、単独または組み合わせる配合することが好ましい。通常に良く知られている、脂肪族グリコール誘導体やシクロヘキサジメタノールなどのメチレン基に結合したビニルエーテル化合物は、顔料による重合阻害が顕著なため、これまでインクとして使用することが難しかった。しかしながら、下記一般式(7)で示される、脂環式骨格、テルペノイド骨格や芳香族骨格に直接ビニルエーテル基を有する化合物は、顔料と同時に具備しても硬化性能に優れる。かかる化合物の配合量は、熱可塑性を維持するためには液体インク全体に対して50重量部以下の割合とすることが望ましいが、熱可塑性を損なってもより高い溶剤耐性と硬度が要求される場合はさらに酸で硬化する溶剤の全量まで増加しても構わない。

20

【0098】

【化23】



上記一般式(7)中、 R^{13} は少なくともひとつはビニルエーテル基であり、ビニルエーテル基、水酸基から選択される置換基を示す。 R^{14} は脂環式骨格または芳香環を有する骨格から選択される $p+1$ 価の基であり、 p は0を含む正の整数である。ただし、 R^{14} がシクロヘキサン環骨格で、かつ p が0の場合、環上の少なくとも一つの炭素はケトン構造を有する。

40

【0099】

($p+1$)価の有機基 R^{14} としては、例えば、ベンゼン環やナフタレン環、ビフェニル環を含む($p+1$)価の基、シクロアルカン骨格や、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格、テルペノイド骨格、コレステロール骨格などの誘導される($p+1$)価の基などが挙げられる。

【0100】

より具体的には、シクロヘキサン(ポリ)オール、ノルボルナン(ポリ)オール、トリシクロデカン(ポリ)オール、アダマンタン(ポリ)オール、ベンゼン(ポリ)オール、ナフタレン(ポリ)オール、アントラセン(ポリ)オール、ビフェニル(ポリ)オールなど

50

の脂環ポリオールやフェノール誘導体における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などが挙げられる。また、ポリビニルフェノールやフェノールノボラックなどのポリフェノール化合物における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などが挙げられる。上記化合物は、水酸基の一部が残留していても、脂環式骨格の一部のメチレン原子が、ケトン基などに置換されていても、揮発性が低減するため望ましいものとなる。

【0101】

特に、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物は揮発性に富むため、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物が用いられる場合は、シクロヘキサン環は少なくともシクロヘキサノン環に酸化されていることが望ましい。

【0102】

上述したさまざまな酸重合性化合物に含まれる脂環式骨格がテルペノイド骨格を有している場合、液体インクまたは硬化後のインク層の人体や環境に対する安全性が向上する。そのようなエポキシ化合物としては、例えば、ミルセン、オシメン、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトロレノール、シトラール、メンテン、リモネン、ジペンテン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン、シルベストレン、ピペリトール、テルピネオール、テルピネオール、メンテンモノオール、イソプレゴール、ペラリアルデヒド、ピペリトン、ジヒドロカルボン、カルボン、ピノール、アスカリドール、ザビネン、カレン、ピメン、ボルネン、フェンケン、カンフェン、カルベオール、セスキテルペン類、ジテルペン類、トリテルペン類などの誘導体で、不飽和結合を有するテルペン系化合物を出発物質とし、その不飽和結合を酸化してエポキシ化したような化合物が挙げられる。また、上述したような骨格を有するアルコールを、オキセタン骨格を有するアルコールと脱水縮合してエーテル結合させた脂環オキセタン化合物、上記骨格を有するアルコールの水素原子をビニル基で置換させたようなビニルエーテル化合物なども好適である。一方、天然に多く存在するノルボルネン骨格を有するエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物は、コストの面で良好である。テルペノイド骨格を有する化合物は、30重量%以上含有されていれば、その効果を十分に発揮することができる。

【0103】

エポキシへの酸化には、例えば過酢酸のような酸化剤を作用させる多くの酸化手法を利用することができ、Nヒドロキシフタルイミドと希土類の触媒とを用いた空気酸化法が最も好適に用いられる。

【0104】

本発明の実施形態にかかる液体インクは、加熱を必要とする感光性インクであるため、安全性や臭気の観点からインクの揮発性は低いことが望まれる。具体的には、露光後、かつ80℃における揮発速度が、 $0.2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下であることが望ましい。ここでの揮発量は、例えば開口面積 10 cm^2 の容器を加熱した場合、毎分あたりの揮発量(mg)を示す。この値は、容器の開口に依存するが、通常6cm直径のシャーレに4gのインクを収容して常圧下、加熱した際の値と定義している。この範囲を逸脱した組成のインクは、加熱時の揮発速度が大きすぎて安全性が損なわれるとともに、臭気の問題が著しいものとなる。一方、揮発性が著しく乏しい、例えば $0.00001 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下のインクでは、通常は粘度が高くなってインクジェット吐出が困難である場合が多い。

【0105】

すでに説明したように、本発明の実施形態にかかる液体インクは、少なくとも30cP(=mPa・s)の流動性を有していることが望まれる。こうした性能を達成するため、上述してきたようなn種の酸重合性化合物が混合して含有される場合、下記数式(1)式で表わされる η_1 が3(mPa・s)以上30(mPa・s)以下であることが好ましく、5(mPa・s)以上25(mPa・s)以下の範囲内の組成であることがより望ましい。

【0106】

【数2】

10

20

30

40

50

$$\eta_t = \exp(\chi_1 \cdot \ln(\eta_1) + \chi_2 \cdot \ln(\eta_2) + \chi_3 \cdot \ln(\eta_3) + \cdots + \chi_n \cdot \ln(\eta_n)) \quad (1)$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$ は、各成分の重量組成比率であり、 $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots, \eta_n$ は、各成分単独の常温常圧での粘度である。

【0107】

この範囲を逸脱すると、インクの吐出が著しく困難になるか、吐出の乱れによる像の乱れが生じやすい。

【0108】

本発明の実施形態にかかる液体インクは、光を照射することにより硬化させて、インク層を形成する。硬化後のインク層が十分な熱可塑性や再溶解性を有している場合には、液体インクを像担持体上に吐出してインク層を形成した後、このインク層を記録媒体上に転写することができる。すなわち、液体インクを像担持体上に吐出してインク層を形成し、このインク層に光照射及び加熱を行なうことによって硬化させ、さらに、このインク層に記録媒体を接触させた状態で圧力、あるいは圧力と熱とを加えることによって再流動化または可塑化させて、記録媒体上へ転写することができる。

【0109】

また、液体インクを記録媒体上に直接吐出した場合には、記録媒体上に形成したインク層に光照射及び加熱を行なうことにより硬化または予備硬化させ、さらに、このインク層に熱を加えることによって本硬化させて記録媒体上に定着させることも可能である。

【0110】

本発明の実施形態にかかる液体インクは、インクジェット吐出の安定性が高いことが望まれるが、一般に、経時的粘度増加が高い傾向にあり、そのままでは短期間しか性能を維持できない。そこで、塩基性化合物および塩基性を発現する化合物の少なくとも一方を、粘度安定化剤としてさらに含有することが望ましい。色成分としてカーボンブラックが用いられる場合、こうした粘度安定化剤の効果はさらに顕著に発揮される。さらに、かかる塩基性化合物は、同時に、記録装置のインクジェットヘッド内部や、インク配管の金属部分の酸からの腐食を著しく低減させる効果も同時に有するため、本発明の実施形態にかかる液体インク全般に用いて好ましいものとなる。

【0111】

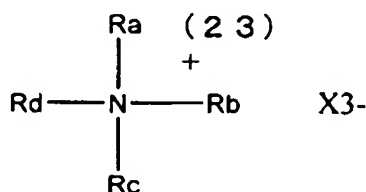
塩基性化合物としては、上述したような酸で重合する化合物中に溶解可能な任意の無機塩基および有機塩基を使用することができるが、その溶解性から有機塩基がより望ましい。有機塩基としては、アンモニアやアンモニウム化合物、置換または非置換アルキルアミン、置換または非置換の芳香族アミン、ピリジン、ピリミジン、イミダゾールなどのヘテロ環骨格を有する有機アミンが挙げられる。より具体的には、*n*-ヘキシルアミン、ドデシルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデカン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ルチジン、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジン、4-メチルベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、および1,3-ベンゼンジスルホニルヒドラジドのようなスルホニルヒドラジドなどが挙げられる。

【0112】

塩基性化合物としては、アンモニウム化合物も用いることができる。好ましいアンモニウム化合物は、下記一般式(23)で示される第四級アンモニウム塩である。

【0113】

【化24】



10

20

30

40

50

(上記一般式(23)中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、および R_d は、おのおのアルキル、シクロアルキル、アルキルアリールまたはアリール基を表し、その中で1個またはそれ以上の脂肪族 CH_2 基が酸素原子により置き換えられていてもよく、 X_3 塩基性陰イオンである。)

上記一般式(23)で表される化合物としては、 R_a ないし R_d が、おのおの、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルであり、 X_3^- が水酸イオン、 ^-OR は $C_1 \sim C_4$ アルキル基本、 $^-OCOR'$ (R' はアルキル、アリール、アルキルアリール)、 $OCOO^-$ 、 $OSOO^-$ で表されるアニオンが好ましく用いられる。特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化テトラブチルアンモニウムが挙げられる。これらの塩基性化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0114】

しかしながら、イミダゾールをはじめとするあまりに強力な塩基性化合物を使用した場合には、例えば経時重合を生じたり、あるいは光酸発生剤の分解などの副反応を生じやすくなるおそれがある。一方、あまりに塩基性の低い化合物は、添加による粘度安定化の効果を十分に得ることが困難になる。例えば、好適な水溶液の状態での温度 $25^\circ C$ における塩基解離定数 pK_b が4以上の塩基性化合物が望ましく、逆に pK_b が11を越えるの化合物では殆ど効果がみられない。そのような条件を満たす化合物としては、例えば、ピリジン誘導体、アニリン誘導体、アミノナフタレン誘導体、その他の含窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体が好適である。

【0115】

ピリジン誘導体としては、例えば、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、3-フェニルピリジン、2-ベンジルピリジン、2-ホルミルピリジン、2-(2'-ピリジル)ピリジン、3-アセチルピリジン、2-ブロモピリジン、3-ブロモピリジン、2-ヨードピリジン、3-ヨードピリジン、および2,6-ジ-tert-ブチルピリジン等を挙げることができる。

【0116】

また、アニリン誘導体としては、例えば、アニリン、4-(p-アミノベンゾイル)アニリン、4-ベンジルアニリン、4-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、3-5-ジブロモアニリン、2,4-ジクロロアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-3-ニトロアニリン、N-エチルアニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-ヨードアニリン、N-メチルアニリン、4-メチルチオアニリン、2-ブロモアニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、4-ブromo-N,N-ジメチルアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、3-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、ジフェニルアミン、2-ビフェニルアミン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、および4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0117】

アミノナフタレン誘導体としては、例えば、1-アミノ-6-ヒドロキシナフタレン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジエチルアミノナフタレン、および、N-メチル-1-ナフチルアミン等を挙げることができる。

【0118】

その他の窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体としては、例えば、シノリン、3-アセチルピペリジン、ピラジン、2-メチルピラジン、メチルアミノピラジン、ピリダジン、2-アミノピリミジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-5-ニトロピリミジン、2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン、ピロール、ピラゾール、1-メチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、キナゾリン、キノリン、3-アミノキノリン、3-ブロモキノリン、8-カルボキ

10

20

30

40

50

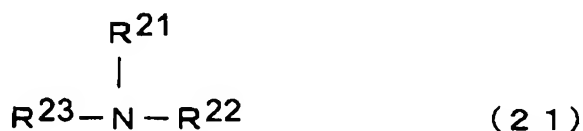
シキノリン、3-ヒドロキシキノリン、6-メトキシキノリン、5-メチルキノリン、キノキサリン、チアゾール、2-アミノチアゾール、3,4-ジアザインドール、プリン、8-アザプリン、インドール、およびインドリジン等を挙げることができる。

【0119】

これらの中でも、かかる塩基性化合物が、下記一般式(21)で表されるアニリン誘導体である場合には、粘度安定性、揮発性、塩基性、さらに低副反応性の点で特に望ましいものとなる。

【0120】

【化25】



10

上記一般式(21)中、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は同一であっても異なってもよく、少なくとも一つは置換または非置換の芳香族基であり、残りは水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。

【0121】

ただし、上述のアニリン化合物は、塩基性が低いために、一般に化合物そのものが塩基性を有するオキセタン化合物との組み合わせでは望ましくない。オキセタン化合物は、25℃でのpKbが7以下3以上であるようなより塩基性の高い化合物が望ましい。例えば、脂肪族骨格を有するアミンや脂環骨格を有するアミンのような塩基性化合物を好適に用いることができる。

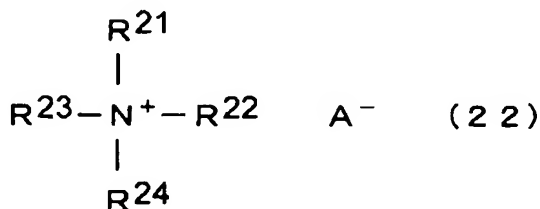
20

【0122】

また、上述した塩基性化合物が、下記一般式(22)で表されるようなアニオンと塩を形成しており、かつアニオンの酸性度が低い場合、化合物自体が弱い塩基としての作用があるので、同様に用いることができる。

【0123】

【化26】



30

上記一般式(22)中、 A^- はスルフォネートアニオンまたはカルボキシルアニオンを有する化合物、 R^{21} ないし R^{24} は同一であっても異なってもよく、置換または非置換の芳香族基、水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。) 40

かかる塩基性化合物は、本インクが露光後加熱される場合があることから、その揮発性は極力低いことが望ましい。具体的には、その沸点は常温で150℃以上、より好ましくは180℃以上であることが望ましい。

【0124】

液体インクにおける塩基性化合物または塩基性を発現する化合物は、光酸発生剤の総モル量に対して、30モル%以下1モル%以上の割合で配合されることが望ましい。より好ましくは、15モル%以下2モル%以上である。この範囲を逸脱すると、感度が著しく低下するかあるいは粘度の安定化効果がなくなる。

【0125】

光または放射線の照射により分解される感光性塩基性化合物を用いた場合には、塩基添加 50

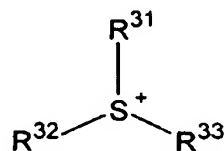
に伴う感度の低下を低減することができるため望ましいものとなる。

【0126】

感光性塩基性化合物としては、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物を好適に用いることができる。例えばスルホニウム化合物としては、下記一般式 (SS1) ~ (SS4) で示される化合物が例示される。

【0127】

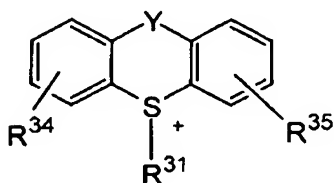
【化27】



X1-

(SS1)

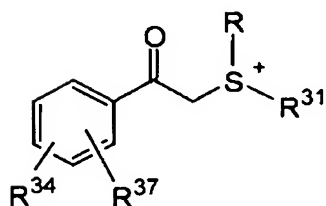
10



X1-

(SS2)

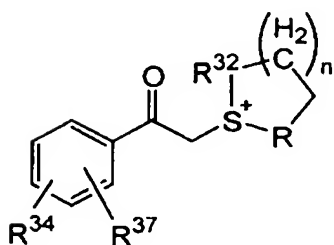
20



X1-

(SS3)

30



X1-

(SS4)

40

(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} は、それぞれアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、あるいはアルキル基、アルキルアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール基、フェニルスルホニル基またはフェニルスルフェニル基により置換されたアリール基であり、Y は、 CH_2 、O または S である。 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} は、おのおのアルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン原子であり、X1⁻ は、塩基性陰イオンを表わす。)

R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピル

50

オキシフェニル基、ブチルオキシフェニル基、*tert*-ブチルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、およびフェニルスルホニルフェニル基が挙げられる。

【0128】

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} としては、好ましくはアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

【0129】

$X1^-$ としては、水酸イオン、 ^-OR はC1～C4アルキル基本、 $^-OCOR'$ (R' はアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基)、 $^-OCOO^-$ 、 $^-OSOO^-$ で表されるアニオンが挙げられる。

10

【0130】

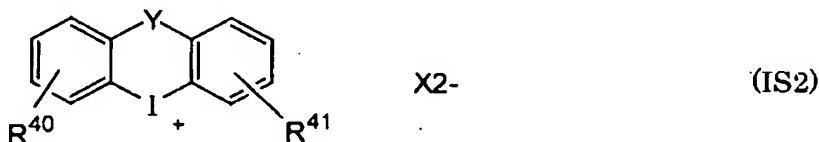
ヨードニウム化合物としては、下記一般式 (IS1) - (IS4) で示される化合物が好ましい。

【0131】

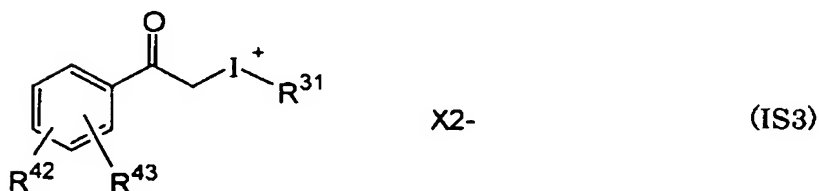
【化28】



20



30



上記一般式中、 R^{38} 、 R^{39} は、おのこのアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、あるいはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール基、フェニルスルホニル基またはフェニルスルフェニル基によりモノ、ジまたはトリ置換されたアリール基である。 Y は CH_2 、 O または S であり、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は、おのこのアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 n は5または6であり、 $X2^-$ は、塩基性陰イオンである。

40

【0132】

R^{38} 、 R^{39} としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、ブチルオキシフェニル基、*tert*-ブチルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、お

50

よびフェニルスルホニルフェニル基が挙げられる。

【0133】

R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、および R^{43} としては、好ましくはアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

【0134】

X^{2-} としては、好ましくは水酸イオン、 ^-OR はC1～C4アルキル基本、 ^-OCOR (R はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基)、 $OCOO^-$ 、 $OSOO^-$ で表わされるアニオンが挙げられる。

【0135】

スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物として特に好ましいものとしては、例えば、トリフェニルスルフォニウムアセテート、水酸化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムフェノレート、水酸化トリスー(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリスー(4-メチルフェニル)スルホニウムアセテート、トリスー(4-メチルフェニル)スルホニウムフェノレート、水酸化ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウムアセテート、ジフェニルヨードニウムフェノレート、水酸化ビスー(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビスー(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビスー(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムフェノレート、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムアセテートや、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムヒドロキサイドなどが挙げられる。

【0136】

上述の特定された塩基性化合物に加えて、他の塩基性化合物を添加することもできる。また、使用される光酸発生剤がオニウム塩の場合は、光酸発生剤と塩基性化合物とが同種の化合物であることが好ましい。例えば、両者がスルホニウム系化合物やヨードニウム系化合物の場合、感度、保存安定性の点で良い効果が得られる。

【0137】

さらに、本来は塩基性でない化合物が経時的に分解して塩基性化合物が生成される場合も、徐々に発生される酸を中和することができるため望ましいものとなる。このような化合物として、熱で塩基を発生する化合物が使用可能であり、例えば例えば、NBC-101 (商品名：みどり化学株式会社製)、 α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカルバメートなどのカルバメート化合物などを例示することができる。また、下記一般式(TBG1)～(TBG8)で表わされる化合物も好適に用いることができる。

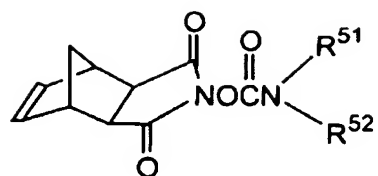
【0138】

【化29】

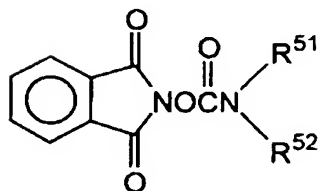
10

20

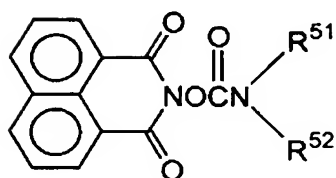
30



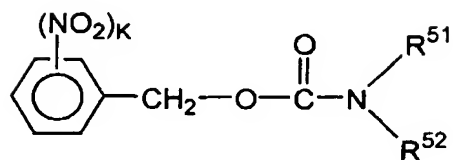
(TBG1)



(TBG2)

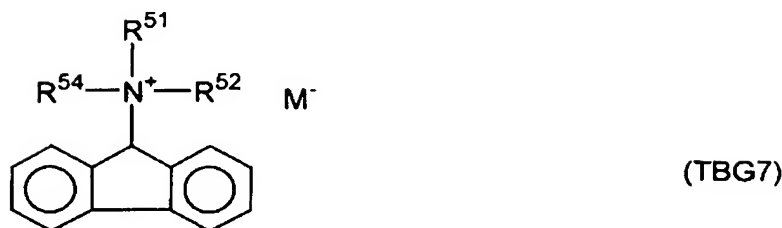
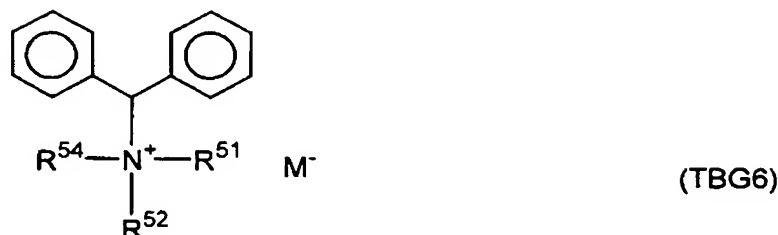
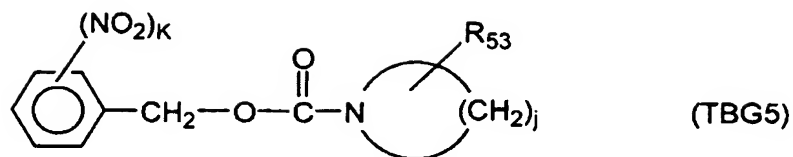


(TBG3)



(TBG4)

【化 3 0】



式中、 R^{51} 、 R^{52} および R^{54} は、互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または、炭素原子数 3～20 の環状のアルキル基であるか、あるいは、 R^{51} と R^{52} 、 R^{51} と R^{54} および R^{52} と R^{54} は、それぞれ互いに結合して環状体を形成してもよい。 R^{53} は、炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、 R^{55} は、水素原子、炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 3～20 の環状のアルキル基、または、炭素原子数 6～20 のアリール基であり、M は、ヨードニウムまたはスルホニウムを示し、j は 2～10 の整数を示し、k は 1 から 3 の整数を示す。

【0139】

R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} 、および R^{55} として導入される炭素原子数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、および n-ドデシル基等が挙げられる。炭素原子数 3～20 の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオク

10

20

30

40

50

チル基、およびシクロドデシル基等が挙げられる。炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、およびビレニル基等が挙げられる。また、形成される環状体としては、例えば、ピペリジノ基、ピロリジノ基、プロピレンイミノ基、およびアセチジノ基等が挙げられる。

【0140】

R⁵³として導入される炭素原子数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、およびt e r t-ブチル基等が挙げられる。

【0141】

さらに、本発明の実施形態に係る液体インクには、顔料などの分散性を高めるために、少量のノニオン系またはイオン系界面活性剤や帯電剤のような分散剤を添加することができる。同様な性質を有するアクリルやビニルアルコールのような高分子系分散剤もまた、好適に使用される。ただし、分散剤としてカチオン系分散剤を使用する場合、酸性度がカルボン酸より低い化合物を選択することが望ましい。これは、カチオン系分散剤のなかにはインクの硬化暗反応を促進するものもあるからである。また、強い塩基性を有する分散剤や色素なども、インクの感度を低下させるのみならず、同様に硬化暗反応を促進することがあるため、これら分散剤は中性に近いものやノニオン系が望ましい。

【0142】

被印刷面が強い塩基性である場合、あるいは顔料や被印刷面が酸によって影響を受け易い場合には、本発明の実施形態にかかる液体インクに、例えばラジカル重合性化合物をさらに配合することによって、その影響を低減することができる。ラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリルまたはメタクリル系モノマー、スチレン系モノマー、或いはそれらのビニル系の重合性基を複数有する化合物などを挙げることができる。また、ビニルエーテル系化合物を含有する場合、アクリル系モノマーと組み合わせるか、さらに単独でもラジカル重合できる。同様に、ダイセル化学製C E L 2 0 0 0、グリシジルメタクリレート、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物のように、カチオン重合性とラジカル重合性との双方の特性を有する化合物をさらに添加した場合には、ラジカル重合性およびカチオン重合性の利点が得られる。この場合、商品名イルガキュアで知られるミヒラーケトンやベンゾフェノンのような光ラジカル重合開始剤、およびビスアジドのような光架橋型ラジカル発生剤を同時に含有させることができる。こうした手法は、硬化後のインク層により高い耐薬品性を付与させたい場合にも適用することができる。

【0143】

本実施形態に係る液体インクは、通常、水または有機溶剤のような揮発成分を極力含まないように調製することが望まれる。しかしながら、例えばメチルエチルケトン、プロピレングリコール系溶媒、乳酸エチルのように原材料の調製時に使用する有機溶剤は、不可避免的に混入していてもよい。また、例えば排気機構や溶媒回収機構を設けた場合には、所望の印刷物を得る目的などで、少量の有機溶媒を含有させてもよい。この場合、安全性の観点からは、水、エタノールやプロパノール類のようなアルコール類、アイソパーやテルペンのような石油成分を使用することが望ましい。

【0144】

本実施形態に係る液体インクは、上述したように、その像形成能力を化学増幅機構に依存している。すなわち、露光によって光酸発生剤から酸が発生し、この酸が加熱によって拡散して架橋反応もしくは分解反応の触媒として機能する。このため、この液体インクでは、著しい塩基性イオンの存在は感度低下の要因となる。したがって、液体インクの調製過程はもちろん、構成成分のそれぞれの製造過程でも大量の塩基性イオンが混入しないよう留意することが望ましい。

【0145】

次に、図面を参照して、本発明の実施形態にかかるインクジェット記録装置を説明する。

【0146】

図1は、本発明の一実施形態に係るインクジェット記録装置の概略的に示す図である。図

10

20

30

40

50

示するインクジェット記録装置 1 は、記録媒体 2 を搬送する搬送機構 3 を備えている。搬送機構 3 の移動方向に沿って上流側から下流側には、インクジェット式の記録ヘッド 4、光源 5、および加熱手段としてのヒーター 6 が順次配置されている。

【0147】

記録媒体（或いは、被印刷物）2 は、印刷可能な媒体であれば特に限定されるものではない。記録媒体 2 としては、例えば、紙、OHPシート、樹脂フィルム、不織布、多孔質膜、プラスチック板、回路基板、および金属基板などを使用することができる。

【0148】

搬送機構 3 は、例えば、記録媒体 2 が記録ヘッド 4、光源 5、およびヒーター 6 の正面を順次通過するように媒体 2 を搬送する。ここでは、搬送機構 3 は、記録媒体 2 を、図中、右側から左側へ向けて搬送する。搬送機構 3 は、例えば、記録媒体 2 を移動させるベルトおよび／またはローラと、それを駆動する駆動機構とによって構成することができる。また、搬送機構 3 には、記録媒体 2 の移動を補助するガイド部材などをさらに設けてもよい。

10

【0149】

記録ヘッド 4 は、画像信号に対応して記録媒体 2 上に液体インクを吐出し、インク層を形成する。記録ヘッド 4 としては、例えば、キャリッジに搭載されたシリアル走査型ヘッドや、記録媒体 2 の幅以上の幅を有するライン走査型ヘッドを使用することができる。高速印刷の観点では、通常、後者のほうが前者に比べて有利である。記録ヘッド 4 から液体インクを吐出する方法に特に制限はない。例えば、発熱体の熱により発生する蒸気の圧力を利用してインク滴を飛翔させてもよく、あるいは、圧電素子によって発生する機械的な圧力パルスを利用してインク滴を飛翔させてもよい。

20

【0150】

光源 5 は、記録媒体 2 上のインク層に光を照射して、インク層中に酸を発生させる。光源 5 としては、例えば、低、中、高圧水銀ランプのような水銀ランプ、タングステンランプ、アーク灯、エキシマランプ、エキシマレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、レーザと非線形光学結晶とを組み合わせたレーザシステム、高周波誘起紫外線発生装置、電子線照射装置、X線照射装置などを使用することができる。なかでも、システムを簡便化できるため、高周波誘起紫外線発生装置、高・低圧水銀ランプや半導体レーザなどを使用することが望ましい。また、光源 5 に集光用ミラーや走引光学系を設けてもよい。

30

【0151】

ヒーター 6 は、記録媒体 2 上のインク層を加熱して、酸を触媒とした架橋反応を促進する。ヒーターとしては、例えば、赤外ランプ、発熱体を内蔵したローラ（熱ローラ）、温風または熱風を吹き出すブロワなどを使用することができる。

【0152】

こうした装置 1 を用いて、例えば以下のような方法により記録媒体に印刷を行なうことができる。

【0153】

まず、搬送機構 3 により記録媒体 2 を、図中、右側から左側へ向けて搬送する。記録媒体 2 の搬送速度は、例えば、0.1 m/min 乃至数 100 m/min の範囲内とする。

40

【0154】

記録媒体 2 が記録ヘッド 4 の正面まで搬送されると、記録ヘッド 4 は画像信号に対応して上記の液体インクを吐出する。これにより、記録媒体 2 上にインク層が形成される。

【0155】

次に、記録媒体 2 は光源 5 の正面へと搬送される。記録媒体 2 が光源 5 の正面を通過する際、光源 5 は記録媒体 2 上に形成したインク層に向けて光を照射し、インク層中に酸を発生させる。なお、インク層表面の位置における照射光強度は、使用する光源の波長などに応じて異なるが、通常、数 mW/cm² 乃至 1 KW/cm² の範囲内である。インク層への露光量は、液体インクの感度や被印刷面の移動速度（記録媒体 2 の搬送速度）などに応じて適宜設定することができる。

50

【0156】

続いて、記録媒体2は、ヒーター6内或いはその近傍へ搬送される。記録媒体2がヒーター6内或いはその近傍を通過する際、ヒーター6は記録媒体2上に形成されたインク層を加熱して、インク層中での架橋反応を促進する。なお、図1に示す装置1においては、通常、ヒーター6による加熱時間は数秒乃至数10秒程度と比較的短い。したがって、ヒーター6によりインク層の硬化をほぼ完全に進行させる場合は、最高到達温度が例えば200℃程度以下、望ましくは80℃乃至200℃或いは60℃乃至180℃程度の比較的高い温度となるように加熱を行なう。

【0157】

その後、記録媒体2は図示しないストッカ（或いは、容器）内へと搬送される。これにより、印刷が完了する。 10

【0158】

インク層を加熱するための加熱手段は、図1に示したように光源の下流に配置されたヒーター6に限定されるものではない。例えば、インク層への露光の際、被印刷面を損なわない程度に光源5を記録媒体2に近づけることによって、光源5を熱源としても利用することができる。コールドミラーのような除熱機構を光源に設けないことによって、同様に光源を熱源として利用してもよい。数百ワットの高出力バルブの場合には、冷却機構を同時に有しているので、その排熱機構の一部を変更して、意図的にその熱を紙面に還元する機構を設ける。これによって、光源から発生する熱によりインク層を加熱することができる 20

【0159】

より具体的には、光源を冷却した気流を紙面や搬送／保持機構内に再導入して、加熱に用いる機構を有する百w以上の出力の光源がそれに該当する。光源の熱の還元による記録媒体の到達温度は、上述したヒーターによる加熱と同程度の効果が得られる温度とすればよい。好ましい温度は、加熱される時間に依存して変化するが、通常少なくとも60℃以上、より好ましくは80℃から100℃である。また、露光速度が数m／秒と高速な場合には、瞬間的に加熱されるために180℃程度と高温としてもよい。

【0160】

光源5として、例えば可視光に加えて赤外光を発生し得るものを使用した場合には、光照射と同時に加熱を行なうことができる。この場合には、硬化を促進させることができるので好ましい。 30

【0161】

インク層に光を照射すると、光源5から発生する熱によってインク層が加熱されるため、加熱手段は、ヒーター6のように必ずしも独立した部材として設ける必要はない。しかしながら、光源5からの熱のみで常温で放置してインク層を完全に硬化させるには長時間を要する。したがって、常温放置は、完全硬化までに十分に長い時間を確保できる用途に適用することが望まれる。例えば、翌日に配布される新聞公告のような印刷物は、硬化までに要する時間を一昼夜程度と長く確保することができるので、常温放置でも完全硬化させることができる。

【0162】

光源5を熱源としても利用してインク層が加熱されるインクジェット記録装置の一例を、図2に示す。図示するインクジェット記録装置1においては、気体を供給する送風機8が、送風ホース9を介して光源5に接続されている。送風機8から送られる気体は、光源5を通過することにより熱交換して加熱され、この加熱された気体記録媒体2上のインク層に送られる。これによって、インク層に光を照射すると同時に加熱を行なうことができる 40

【0163】

図2に示したインクジェット記録装置は、図3に示すように変更することができる。図3に示すインクジェット記録装置においては、熱交換後の気体が導入される加熱フード10が、送風ホース9により光源5に連通して設けられている。光照射後のインク層を有する 50

記録媒体 2 は、この加熱フード 10 内に搬送されて、インク層が加熱される。こうした構成とした場合には、加熱後の気体を効率よく用いてインク層を加熱することができる。

【0164】

光源 5 が光とともに赤外線を発生する場合には、この赤外線を熱源として直接用いることができる。図 4 にそのような構成のインクジェット記録装置の一例を示す。図示するインクジェット記録装置 1 においては、熱源としても作用する光源 5 が、記録ヘッド 4 の下流に配置されている。この光源 5 の断面構成を表わす概略図を図 5 に示す。

【0165】

図 5 に示されるように、ランプ 11 の上方には紫外線に加えて赤外線も反射できる反射板 12 が設けられ、ランプ 11 の下方には紫外・赤外線透過窓 13 が設けられる。光源 5 から発生した赤外線は、記録媒体上のインク層に直接照射されて、インク層を加熱することができる。赤外線反射板 12 および紫外・赤外線透過窓 13 を併用することによって、加熱効果を十分に高めることができるが、いずれか一方を用いてもよい。

【0166】

加熱手段による加熱は、光照射後の記録媒体を複数枚収容した容器内で行なうこともできる。

【0167】

図 6 は、他の実施形態にかかるインクジェット記録装置を表わす概略図である。図示するインクジェット記録装置 1 は、ヒーターがストッカー 7 に内蔵されている以外は図 1 に示すインクジェット記録装置 1 とほぼ同様の構造を有している。

【0168】

ストッカー 7 は、露光を終えた複数の記録媒体 2 を収容可能である。ストッカー 7 は、露光後の記録媒体 2 を、例えば 40℃程度以上の温度、望ましくは 50℃乃至 120℃程度の温度、より望ましくは 60℃乃至 100℃程度または 50℃乃至 80℃程度の温度に所定の時間保持可能である。

【0169】

図 1 に示したような構成の装置 1 では、記録媒体 2 の搬送経路の途中にヒーター 6 が配置されているため、個々の記録媒体 2 を長時間加熱することは難しい。これに対して、図 6 に示す装置 1 では、ストッカー 7 がヒーターを内蔵しているため、個々の記録媒体 2 を長時間加熱することが容易である。しかも、複数の記録媒体 2 をストッカー 7 内で纏めて加熱可能であるため、消費電力の観点でも有利である。さらに、個々の記録媒体 2 を長時間加熱可能である場合には、以下の点でも有利である。

【0170】

すなわち、使用する記録媒体 2 と液体インクとの組み合わせによっては、高温で短時間加熱することにより再流動化が進んで、画質が低下することがある。こうした画質の低下は、高温下での再流動化に起因しているので、インク層の加熱を比較的低い温度で長時間行なうことによって防止することができる。例えば、露光後の記録媒体 2 を、ストッカー 7 内で 50℃乃至 80℃程度に数分以上保持しておくことにより、画質の低下を生ずることなくインク層をほぼ完全に硬化させることができる。

【0171】

ストッカー 7 には、所定の時間にわたり加熱状態に保持した記録媒体 2 を順次排出する排出機構を設けることが望ましい。加熱保持時間は、使用する液体インクや加熱温度などに応じて設定することができる。例えば、加熱温度を 50℃乃至 100℃とする場合には、加熱保持時間を 0.5 分乃至 10 分程度とすることができ、ヒーターによる加熱を行わない場合には、加熱保持時間を数時間程度とすることができる。

【0172】

ストッカー 7 の上流側に、図 1 に示したようなヒーター 6 をさらに配置してもよい。記録媒体 2 がストッカー 7 内へ送られるまでにインク層の硬化が十分に進行していない場合には、記録媒体 2 同士がストッカー 7 内で接触することにより画像の乱れを生じることがある。予めヒーター 6 により加熱しておくことによって、ストッカー 7 内に収容される前に

個々の記録媒体2を加熱することができるため、そのような画像の乱れがより生じ難くなる。

【0173】

ストッカー7内でインク層の加熱が行なわれるインクジェット記録装置の他の例を図7に示す。図示するインクジェット記録装置1においては、送風ホース9を介して送風機8が光源5に接続され、空気の熱交換が行なわれる。熱交換された空気は送風ホース9によって、光照射後の記録媒体が搬送されるストッカー7に導入される。こうして、ストッカー7内で、加熱された空気によりインク層を加熱することができる。

【0174】

図8には、さらに他の実施形態にかかるインクジェット記録装置を示す。図示するインクジェット記録装置1においては、高周波により光を放出する光源5が用いられる。この光源5は、搬送機構3に対向する面を残して電磁波シールド15で覆われており、高周波発生装置14が接続されている。搬送機構3においては、光源5に対向する領域の裏面側に高周波により熱を発生する発熱媒体16が配置される。電磁シールドは必ずしも電球の周りに位置する必要はなく、場合により装置全体がシールドされているような形態でもかまわない。発熱媒体16としては、例えばマイクロ波誘導発熱体やセラミックス、マイクロ波誘導発熱シリコン樹脂、湯煎などを用いることができる。また、かかるセラミックスやシリコン樹脂などを粉碎、微粒子化し、液体インク中に具備させた場合、インクのみでも発熱できるため16を省略してもかまわない。

【0175】

高周波発生手段14から発生した高周波は、光源5から光を放出させるとともに、発熱媒体16に照射される。その結果、発熱媒体16から熱が発生して、搬送機構3を介して記録媒体2上のインク層を加熱することができる。

【0176】

なお、高周波により熱を発生する材料によって搬送機構3が構成されている場合には、この搬送機構3が発熱媒体16として機能する。したがって、必ずしも前述したような発熱媒体16を裏面側に別途配置しなくてもよい。かかる高周波発生手段は、通常の電子レンジに用いられるマグネトロンが好適に用いられ典型的な周波数は、例えば2.45GHz、入力は0.3KW程度である。このような機構を有する市販の光源としては、例えばライトハンマーシリーズ（フュージョンUVシステムズ社製）などが例示される。

【0177】

本発明の実施形態にかかるインクジェット記録装置においては、異なる色の液体インクを吐出する2つ以上の記録ヘッドを設けて、カラー印刷に適用することができる。図9に、こうしたインクジェット記録装置の一例を示す。

【0178】

図示するインクジェット記録装置1においては、色の異なる（例えば、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックなど）液体インクを吐出する4つの記録ヘッド4a, 4b, 4cおよび4dが配置されている。各記録ヘッドの直後には、すでに説明したような送風機8が送風ホース9により接続された光源5がそれぞれ配置される。これによって、記録ヘッドから液体インクを吐出してインク層が形成されると、それぞれのインク層毎に光照射および又は加熱を行なうことができる。このような構成にすることによって、異なる色同士、インクが混合することによる色ムラ（モトル）を、著しく減少することができるため望ましい。ただし、芳香族オキセタンや、芳香族ビニルエーテルを含有するインクの一部は光だけでも十分硬化可能な場合があり、かかる場合、必ずしも加熱を吐出・露光毎ごとに行なう必要はなく、最後にまとめて加熱してもかまわない。

【0179】

図11は、本発明のさらに他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の例を概略的に示す図である。図示するインクジェット記録装置1は、像担持体としてのドラム18aを備えている。ドラム18aは図示しない駆動機構によって、図中、時計回りに回転可能である。ドラム18aの周囲には、時計回りに、記録ヘッド4、光源5、加熱手段としての

ヒーター 6、転写部材である転写ローラ 19、およびクリーナー 20 が順次配置されている。搬送機構 3 は、ドラム 18 a と転写ローラ 19 との間に記録媒体 2 を搬送可能に構成されている。

【0180】

ドラム 18 a の記録ヘッド 4 などとの対向面、すなわち像担持面は、インク、圧力、光、および熱に対して十分な耐性を有するとともに、転写のために十分な離型性を実現し得る材料からなることが望ましい。こうした材料としては、例えば金属およびポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。また、ドラム 18 a の像担持面に、 TiO_2 などの光触媒を含んだ層を設けてもよい。この場合には、光照射時に親水性を高めることができるため、濡れ性や離型性を制御する自由度が高くなる。また、ドラム上に、インク保持と離型性を高めるために、テフロンおよびその誘導体のシート、より好ましくは P T F E の多孔質シートを表面に用いることが望ましい。

10

【0181】

転写ローラ 19 は、ドラム 18 a に記録媒体 2 を介して圧力、典型的には圧力および熱を加えて、それにより、インク層をドラム 18 a 上から記録媒体 2 上へ転写させる。転写ローラ 19 は、通常、発熱体を内蔵しており、転写時における記録媒体 2 の最高到達温度が望ましくは 200℃以下、より望ましくは 60℃乃至 180℃程度となるように媒体 2 を加熱する。転写ローラ 19 に発熱体が内蔵されている場合には、転写ローラ 19 はインク層の硬化を促進する役割を果たす。

20

【0182】

転写直後にインク層が十分に硬化していない場合は、転写ローラ 19 に対して搬送経路下流側にヒーターをさらに設けることが好ましい。あるいは、すでに説明したようなヒーターを内蔵したストッカー 7 を利用することが望ましい。

【0183】

クリーナー 20 は必ずしも設ける必要はないが、クリーナー 20 を設けた場合、ドラム 18 a の像担持面を清浄化することができる。したがって、より高い品質の印刷物を得ることができる。クリーナー 20 としては、例えば、スキージやワイパーなどを使用することができる。

【0184】

なお、図 10 に示す構造は様々な変形が可能である。例えば、各構成部材の干渉を避けることなどを目的として、複数のドラム 18 a を組み合わせて使用することも可能である。また、図 10 に示す装置 1 には、記録媒体 2 上に転写したインク層をより確実に硬化させる目的で、図 1 に示したヒーター 6 および／または図 6 に示すヒーターを内蔵したストッカー 7 をさらに設けてもよい。さらに、これまでに記述してきたように、光源 5 とヒーター 6 とをひとつにして光源と熱源を一体化させたような形態をとることが可能である。

30

【0185】

図 10 に示す装置 1 の運転条件等の一例を以下に示す。

直径 250 mm のアルミ製ドラム 18 a を使用し、ドラム 18 a の周速度を 25 m / 分に設定する。記録ヘッド 4 としては、約 40 p L のインク滴を 300 d p i のドット密度で吐出可能なものを使用する。光源 5 としては、F 300 型 UV 光源（フュージョン UV システムズ社製）を使用する。この光源 5 の中心波長は 360 nm であり、出力は 150 W / c m である。ヒーター 6 としては、ハロゲンランプヒーター Q I R - 105 型（日本ヒーター株式会社製）を使用する。このヒーター 6 の放射エネルギースペクトルの最大値は 0.9 μ m 乃至 1.6 μ m の範囲内にあり、ランプの出力は 500 W、長さは 225 mm、有効長さは 155 mm、直径は 10 mm である。

40

【0186】

図 11 は、本発明のさらに他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の例を概略的に示す図である。図示するインクジェット記録装置 1 は、像担持体としてエンドレスベルト 18 b を備えている。ベルト 18 b は複数のローラ 21 に掛け渡されている。ローラ 21 は図示しない駆動機構によって、図中、時計回りに回転可能であり、それらの回転に伴な

50

い、ベルト 18 b を、図中、時計回りに回転させる。ベルト 18 b の周囲には、時計回りに、記録ヘッド 4、光源 5、ヒーター 6、転写部材である転写ローラ 19、およびクリーナー 10 が順次配置されている。搬送機構 3 はベルト 18 b と転写ローラ 19 との間に記録媒体 2 を搬送可能に構成されている。

【0187】

ベルト 18 b の記録ヘッド 4 などとの対向面、すなわち像担持面は、金属やポリテトラフルオロエチレンなどのように、インク、圧力、光、および熱に対して十分な耐性を有するとともに、転写のために十分な離型性を実現し得る材料からなることが望ましい。また、ドラム 18 b の像担持面に TiO_2 などの光触媒を含んだ層を設けてもよい。この場合、光照射時に親水性を高めることができるため、濡れ性や離型性を制御する自由度が高くなる。

10

【0188】

像担持体としてベルト 18 b を使用した場合、像担持面の一部を平坦面とすることができる。そのため、記録ヘッド 4 を複数個直列に配置することや、記録ヘッド 4 を回転方向に傾斜させて配置することなどが容易である。また、ベルト 18 b の周長が長い場合であっても、ローラ 21 を適宜配置することにより、比較的自由的な配置が可能である。そのため、像担持体としてベルト 18 b を使用した場合、設計の自由度が向上する。

【0189】

図 11 に示す構造は様々な変形が可能である。例えば、各構成部材の干渉を避けることなどを目的として、複数のベルト 18 b を組み合わせて使用することも可能である。また、図 11 に示す装置 1 には、記録媒体 2 上に転写したインク層をより確実に硬化させる目的で、図 1 に示したヒーター 6 および／または図 6 に示すヒーターを内蔵したストッカー 7 をさらに設けてもよい。

20

【0190】

図 11 に示す装置 1 の運転条件等の一例を以下に示す。

周長が 760 mm であるステンレス製のエンドレスベルト 18 b を使用し、周速度を周速は 25 m/分に設定する。記録ヘッド 4 としては、約 40 pL のインク滴を 300 dpi のドット密度で吐出できるものを使用する。光源 5 およびヒーター 6 としては、図 10 に関連して説明した F300 型 UV 光源（フュージョン UV システムズ社製）、およびハロゲンランプヒーター QIR-105 型（日本ヒーター株式会社製）をそれぞれ使用する。

30

【0191】

図 10 および図 11 においては、加熱手段としてヒーター 6 を用いたが、これに限定されるものではない。すでに説明したような種々の手法を適用して、光源 5 を熱源としても利用することができる。さらに、色の異なる液体インクを吐出する複数の記録ヘッドを設けて、多色記録に適用することも可能である。複数の記録ヘッドは、例えば像担持体の回転方向に沿って直列に配置することができ、この場合には、各記録ヘッドの直後に光源および加熱手段をそれぞれ設ける。あるいは、同じ位置に複数の記録ヘッドを配置し、光源および加熱手段を 1 つとしてもよい。1 つの記録ヘッドから 1 色目の液体インクを吐出してインク層を形成し、インク層に光照射および加熱を行なう。次いで、像担持体を回転させて、2 色目の液体インクを吐出して同様にインク層を形成し、同一の光源および加熱手段により光照射および加熱を行なう。これを所望回数繰り返すことによって、インク層の形成と、光照射および加熱とを行なって、カラーのインク層を形成することができる。もちろん、前述のようにインクによっては光硬化性能が高い場合があり、かかる場合は各色印字／露光後、加熱を一括で行なうことも可能である。さらに、吸収メディアなどに印字する場合は、色の混じりは著しく減少するため、複数色の吐出を同時に紙面に行ない、一挙に全色画像を露光／加熱して画像形成することも可能である。この場合、染みこんだインクも十分に硬化できるのが本発明の実施形態にかかる液体インクの利点である。

40

【0192】

以上説明した装置 1 においては、記録ヘッド 4 などに対して記録媒体 2 を相対移動させるために、記録媒体 2 を搬送する機構を設けて記録媒体 2 を移動させているが、記録ヘッド

50

4などを移動させてもよい。また、記録媒体2と記録ヘッド4などとの双方を移動させてもよい。記録ヘッド4などを移動させる場合、瓶や缶などのような立体形状の記録媒体2へのインク像の形成に有利である。さらに、上述した装置1は、印刷機として利用可能なだけでなく、複写機としても利用可能である。

【0193】

先に説明したように、本発明の実施形態にかかる液体インクで使用される顔料は、発色・着色性に加え、磁性、蛍光性、導電性、誘電性、電磁波発熱性等のような他の性質をさらに示すものであってもよい。そのような顔料を含有した液体インクを使用した場合、様々な機能を印刷物に付与することが可能である。以下、その例を幾つか示す。

【0194】

まず最初に、液体インクが磁性を有する顔料を含有する場合について説明する。まず、顔料として磁性を有する粉体を含有した液体インクを調製する。この液体インクは、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、およびそれらの合金や酸化物などの磁性粉と、光酸発生剤と、分散性を向上させるための高分子化合物または高分子粉体などとともに上述した溶媒中へ添加することにより得られる。

【0195】

次に、この液体インクを記録媒体上に吐出してバーコードパターンのようなパターンを描く。インク吐出後、速やかにインク層に紫外線のような光を照射する。このときの照射量は、液体インク中の顔料の含有量やその感光性などに応じて設定することができ、通常は数百mJ乃至千数百mJ程度である。光照射直後の状態でもインク層の粘着性や流動性は失われるが、ストッカー内で常温乃至60℃に維持することによって、インク層を完全に硬化させることができる。このようにして硬化したインク層は磁性を有しているため、磁気ヘッドなどの磁性検出機構により、画像情報以外の二次情報を読み取ることが可能となる。

【0196】

次いで、液体インクが導電性顔料を含んでいる場合について説明する。まず、顔料として導電性を有する粉体を含有した液体インクを調製する。この液体インクは、例えば、銀、金、銅、アルミニウム、炭素、ニッケル、鉄、コバルト、鉛、錫、アンチモン、それらの任意の組み合わせの合金粉末、およびそれらと有機物との複合体などのような導電性顔料と、光酸発生剤と、分散性を向上させるための高分子または高分子粉体などとともに上述した溶媒中へ添加することにより得られる。最終的に得られるインク層中の樹脂含量を低減して導電性を高める目的で、液体インク中の重合性化合物の含量を低減するとともに液体インクに有機溶剤を添加してもよい。

【0197】

次に、この液体インクを絶縁基板のような記録媒体上に吐出して、配線パターンのようなパターンを描く。インク吐出後、速やかにインク層に紫外線のような光を照射する。このときの照射量は、液体インク中の顔料の含量やその感光性などに応じて設定することができ、通常は数百mJ乃至千数百mJ程度である。光照射直後の状態でもインク層の粘着性や流動性は失われるが、ストッカー内で常温乃至60℃に維持することにより、インク層を完全に硬化させることができる。また、インク層に熱および圧力を加えると、導電性をよりいっそう高めることができる。さらに、導電性顔料として比較的低融点の合金粉末を使用した場合には、その流動温度までインク層を加熱して導電パターンを得ることもできる。こうして得られる印刷パターンは導電性を有しているため、回路パターンや抵抗パターンとして使用することができる。

【0198】

さらに、バリウム鉛、ビスマス、イリジウム、ルテニウム、タンタル、白金、チタン、ストロンチウム、クロムなどの合金やその酸化物、セラミック粉末のような誘電体粉末を顔料として含有した液体インクを使用した場合には、キャパシタやインダクタの誘電体層を形成することも可能である。この場合、パターン形成後に焼成することによって、その特性を向上させることができる場合がある。また、酸化チタン粉末のように光触媒機能や殺

10

20

30

40

50

菌能力を有する顔料を含有した液体インクを使用した場合、そのような機能を有する印刷パターンを形成することも可能である。電磁波発熱性粉体としては、例えば電磁波発熱性セラミックスやシリコン樹脂が例示され、電磁波により、印字部分を選択的に加熱するなどの用途に用いることができる。かかる粉体は、本発明の実施形態にかかる液体インク全般の電磁波加熱性を向上することに用いることが可能である。

【0199】

さらに、本実施形態で説明した技術を適宜利用することにより、重ね印刷や比較的厚みのある印刷パターンを形成することも可能となる。すなわち、記録媒体の所定の領域内で液体インクの吐出と、それにより得られるインク層の硬化とを複数回繰り返すことによって、印刷の部分訂正や触覚的な画像認識が可能な浮き上がり部分を有する画像、例えば点字のようなハンデキャップ者向けの印刷パターン、等高線に対応して厚さを変化させた地形図のような印刷パターン、さらには数10 μm 以上の厚さを有するデバイスの一部などを形成することも可能である。

10

【0200】

【実施例】

以下、具体例を示して本発明の実施形態を詳細に説明する。

(実施例1)

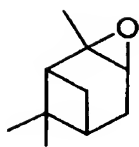
(実施例1-1)

まず、下記化31～化33に示す酸重合性化合物（および樹脂）Ep1ないしEp16を下記表1に示す比率で混合して、組成物a1乃至j1を得た。

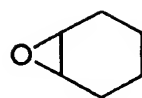
20

【0201】

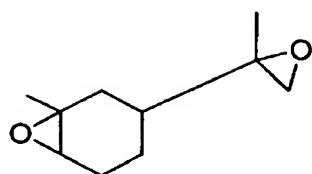
【化31】



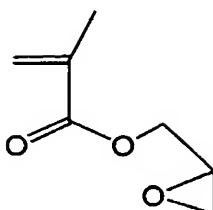
Ep1



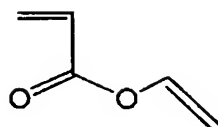
Ep2



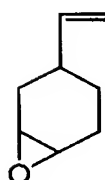
Ep3



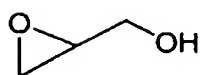
Ep4



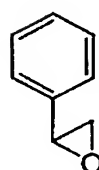
Ep5



Ep6



Ep7



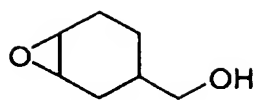
Ep8

10

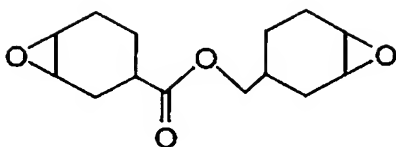
20

30

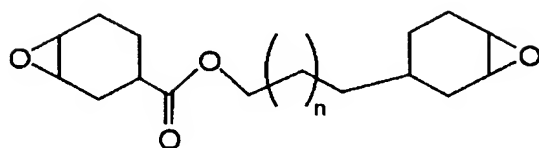
Ep9



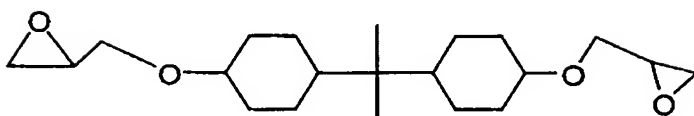
Ep10



Ep11



Ep12

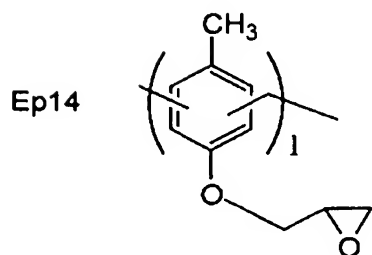
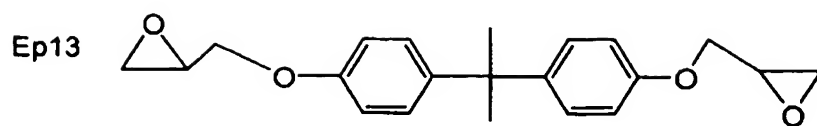


【化 3 3】

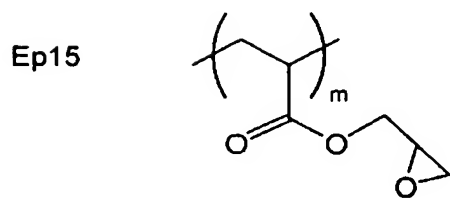
10

20

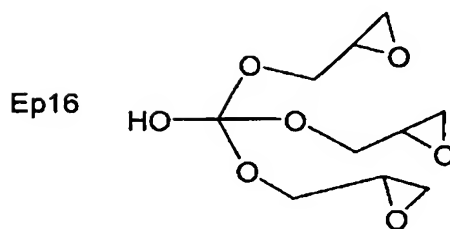
30



10



20



30

上記一般式中、 l 、 m 、 n は、 $1 \sim 20$ の整数である。

【0202】

【表1】

表 1

エポキシ 組成物	エポキシ化合物（重量％）			
	Ep3(100)			
a1	Ep3(100)			
b1	Ep3(87.5)	Ep11(12.5)		
c1	Ep3(80)	Ep11(10)	Ep16(10)	
d1	Ep2(70)	Ep10(20)	Ep12(10)	
e1	Ep1(80)	Ep9(10)	Ep16(10)	
f1	Ep7(50)	Ep3(30)	Ep10(10)	Ep16(10)
g1	Ep3(40)	Ep8(30)	Ep13(10)	Ep14(10)
h1	Ep3(40)	Ep4(40)	Ep11(12.5)	Ep15(7.5)
i1	Ep6(50)	Ep3(30)	Ep11(10)	Ep16(10)
j1	Ep5(30)	Ep3(40)	Ep12(20)	Ep15(10)

10

組成物 a 1 乃至 j 1 のそれぞれに対して、下記表 2 に示す処方により顔料と光酸発生剤とを添加し、ペイントシェーカーで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合物を、5 μ m の PTFE フィルタで濾過することによって、液体インク（1）ないし（20）を得た。

【0203】

【表 2】

20

表 2

液体 インク	成分 組成物	顔料 (重量%)	酸発生剤溶液 (重量%)
(1)	a1	BL(5%)	PAG5(8%)
(2)	b1	BL(5%)	PAG5(8%)
(3)	c1	BL(5%)	PAG5(8%)
(4)	d1	BL(5%)	PAG5(8%)
(5)	e1	BL(5%)	PAG5(8%)
(6)	f1	BL(5%)	PAG5(8%)
(7)	g1	BL(5%)	PAG5(8%)
(8)	h1	BL(5%)	PAG5(6%)+イルカキ17(2%)
(9)	i1	BL(5%)	PAG5(8%)
(10)	j1	BL(5%)	PAG5(6%)+イルカキ17(2%)
(11)	b1	Y(5%)	PAG5(8%)
(12)	b1	C(5%)	PAG5(8%)
(13)	b1	M(5%)	PAG5(8%)
(14)	b1	BL(5%)	PAG5(4%)
(15)	b1	BL(5%)	PAG5(16%)
(16)	b1	BL(5%)	PAG1(8%)
(17)	b1	BL(5%)	PAG2(8%)
(18)	b1	BL(5%)	PAG3(8%)
(19)	b1	BL(5%)	PAG4(8%)
(20)	b1	BL(10%)	PAG5(8%)

なお、黒色、イエロー、シアン、およびマゼンタの顔料としては、カーボンブラック、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Blue 15、およびC. I. Pigment Red 123を用いた。いずれも、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、200ppmのノニオン系界面活性剤（住友3M社製）とともに添加した。なお、分散性によっては、市販の分散剤（味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー）を添加した。

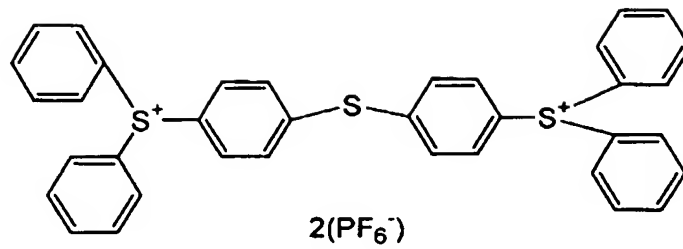
【0204】

光酸発生剤PAG1乃至PAG4としては、下記化学式で表わされる化合物を用い、炭酸プロピレンに50%の濃度で溶解してなる溶液として添加した。

【0205】

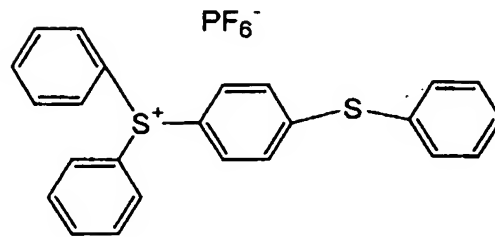
【化34】

PAG1



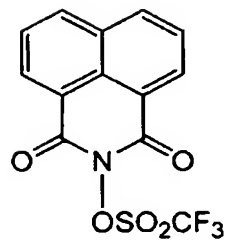
10

PAG2



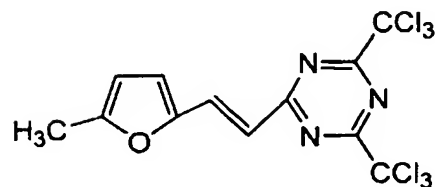
20

PAG3



30

PAG4



PAG5は、ダイセルUCB社製UVACURE1591（溶液PAG5：PAG1とPAG2との混合物の50%炭酸プロピレン溶液）である。

40

【0206】

比較のために、光ラジカル発生型の液体インクを調製した。すなわち、イソボルニルアクリレート5重量部と、トリプロピレングリコールジアクリレート25重量部と、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート15重量部とを混合し、これにさらに5重量部のイルガキュアー（NO. 2959、長瀬産業）と、5重量部のカーボン黒顔料と、微量のアクリル系分散剤と、界面活性剤とを添加した。得られた混合物に対してホモジナイザで5時間にわたり分散処理を行なった後、5 μm のPTFEフィルタで濾過した。こうして得られた光ラジカル発生型の液体インクを、液体インク（21）とする。

【0207】

さらに、比較のためにソリッドインクを調製した。すなわち、平均分子量3000のパラ

50

フィンを加熱して融解させ、100℃に保ったまま、カーボン黒顔料を加え、さらに微量のアクリル系分散剤と界面活性剤とを添加し、加熱機構を有するホモジナイザで100℃の温度条件のもと5時間にわたる分散処理を行なった。この組成物を100℃の加熱状態で5μmの多孔質ガラスフィルタで濾過し、さらに冷却することによりソリッドインクを得て液体インク(22)とした。

【0208】

次に、図1および図6に示すインクジェット記録装置1を用いて、液体インク(1)ないし(21)の性能試験を行なった。記録媒体2としては通常の光沢紙を使用し、光源5としては出力230Wの超高圧水銀ランプを使用した。吐出ヘッドの温度は45℃に保っている。

【0209】

液体インク(1)ないし(21)の性能として、インク層の鉛筆硬度および印字品質を測定し、得られた結果を露光量とともに下記表3に示す。

【0210】

【表3】

表 3

液体 インク	露光量 (mJ/cm ²)	鉛筆硬度				印字品質ほか
		露光直後	ストッカ	常温放置	熱ローラ	
(1)	340	B	H	H	潰れ	滲みあり
(2)	450	B	F	F	HB	特に良好
(3)	500	B	F	F	F	特に良好
(4)	640	2B	HB	HB	HB	良好
(5)	750	2B	B	B	潰れ	滲み有り
(6)	540	B	H	H	HB	良好
(7)	340	HB	H	H	H	印字に溶剤耐性高い
(8)	750	B	F	F	F	紙面塩基耐性あり
(9)	450	B	F	F	F	良好
(10)	600	B	F	F	HB	紙面塩基耐性あり
(11)	350	B	F	F	HB	特に良好
(12)	400	B	F	F	HB	特に良好
(13)	270	B	F	F	HB	特に良好
(14)	450	2B以下	B	F	B	滲みあり
(15)	450	2B以下	B	B	B	
(16)	350	B	F	F	F	特に良好
(17)	780	B	F	F	F	特に良好
(18)	800	2B以下	F	F	F	
(19)	1000	2B以下	F	F	F	
(20)	900	B	F	F	F	良好、濃い
(21)	1750	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	

なお、表3における鉛筆硬度は、それぞれ以下の条件でのインク層について測定した値である。

【0211】

露光直後：露光直後のインク層

ストッカ：図6のプリンターを用い、露光後、ストッカ内で80℃の温度に3分間維持したインク層

常温放置：露光後、常温(25℃)で8時間放置したインク層

熱ローラ：露光後、160℃の熱ローラで加熱したインク層

表3に示されるように、光ラジカル発生型の液体インク(21)を使用した場合には、露光量を大幅に高めたにも拘らずインク層を硬化させることができない。1000mJ/cm²の露光量でインク層を硬化させるには、液体インク中の顔料濃度を3重量%まで低下させる必要があった。このときの鉛筆硬度はHBであり、得られた印字は、色が薄く、樹脂光沢が強いものであった。

【0212】

これに対して、液体インク(1)ないし(20)を使用した何れの場合でも、比較的低い露光量において、しかも様々な加熱条件インク層を硬化させることができた。その感度は、液体インク(21)に比べて1.5倍ないし3倍程度であった。また、液体インク(1)乃至(20)を使用した何れの場合でも、得られた印字は感光性インク特有の樹脂光沢がなく良好であった。また、インクジェット記録装置を図7の構成にした場合も、同じ温度に保つことができれば図6のインクジェット装置と実質的に同様な性能が得られた。この場合、他のヒーターを使用した場合と比較して、システムトータルの消費電力が約0.5~1Kw減少することが確認された。

【0213】

次に、図2に示すインクジェット記録装置1を用いてインクジェット用マット紙に記録を行ない、液体インク(2)の性能を試験した。ここで用いたインクジェット装置においては、送風装置の風量は1m³/minのものをを使用した。

【0214】

その結果、液体インク(2)は、500mJ/cm²の露光量で、同時に加熱され、硬度Fまで硬化し、熱ローラの場合とほぼ同等の硬化性能が得られることが確認された。このとき、記録面の温度上昇を熱変色シールで確認したところ、80℃まで上昇していることが確認できた。また、他のヒーターを使用した場合と比較して、システムトータルの消費電力が約0.5~1Kw減少することがわかった。

【0215】

次に、図3に示すインクジェット記録装置1を用いてインクジェット用マット紙に記録を行ない、液体インク(2)の性能を試験した。ここで用いたインクジェット装置においても、送風装置の風量は1m³/minのものをを使用した。

【0216】

その結果、液体インク(2)は、540mJ/cm²の露光量で、同時に加熱され、硬度Fまで硬化し、熱ローラの場合とほぼ同等の硬化性能が得られることが確認された。このとき、記録面の温度上昇を熱変色シールで確認したところ、80℃まで上昇していることが確認できた。また、他のヒーターを使用した場合と比較して、システムトータルの消費電力が約0.5~1Kw減少することがわかった。

【0217】

次に、図4に示すインクジェット記録装置1を用いてOHPシートに記録を行ない、液体インク(2)の性能を試験した。ここで用いたインクジェット装置においては、ヒーター6は停止し、通常出力230Wの超高圧水銀ランプからコールドミラーをはずしたものを光源として使用した。これにより、記録面がこの光源から放出される赤外線直接加熱できるようにアルミの反射板を設けた。

【0218】

その結果、液体インク(2)は、480mJ/cm²の露光量で、同時に加熱され、硬度Fまで硬化し、熱ローラの場合とほぼ同等の硬化性能が得られることが確認された。このとき、記録面の温度上昇を熱変色シールで確認したところ、120℃まで上昇していることが確認できた。また、他のヒーターを使用した場合と比較して、システムトータルの消費電力が約0.5~1Kw減少することがわかった。

【0219】

次に、図10に示すインクジェット記録装置1を用いて、液体インク(2)乃至(4)、(6)、(8)乃至(13)の性能試験を行なった。ここで用いたインクジェット記録装

10

20

30

40

50

置には、転写後の記録媒体2を収容するストッカーを設けた。記録媒体2としては通常の光沢紙を使用し、光源5としては出力230Wの超高圧水銀ランプを使用した。転写時の圧力および温度は、それぞれ10kg/cm²および120℃とした。転写後の記録媒体2は、ストッカー内に収容して、80℃の温度に3分間維持した。その結果、何れの場合でも、転写前後で画質の低下を生じることはなく、良好な転写が可能であった。また、図11のような構成のインクジェット記録装置を用いた場合も、ほぼ同等の転写性能が得られることがわかった。

【0220】

一方、熱可塑性の少ない芳香族ノボラック系のエポキシ化合物（Ep14）を40重量%、反応性溶媒としてはEp8を60重量%添加し、残りの成分は、前述の液体インク（1～7）と同様にして比較インクを調製した。

【0221】

得られた比較インクを用いて、図10に示すインクジェット記録装置1により前述と同様に転写性能を試験した。記録媒体2としては通常の光沢紙を使用し、1次硬化物を粘調にするために200mJ/cm²の光が照射されるよう、光源5の出力を絞って露光速度を調整した。露光後、熱を加えず圧力10kgで転写試験を行なった結果、転写は均一に行なわれなかった。さらに感光性組成は同じで、顔料のみY、C、Mに変更したカラーインクを用いて印刷を試みたところ、色によって転写性能が異なりムラのない転写は不可能であった。

【0222】

次に、ヒューレットパカード社製ソリッドインクジェットインクプリンタにより、ソリッドインク（液体インク（22））を用いて連続印字試験を行なった。その結果、印字開始から30分経過した時点でノズルが詰まり、印字できなくなった。

【0223】

図1、図6、図10、および図11に示したインクジェット記録装置1により、液体インク（1）乃至（20）を用いて連続印字試験を行なった。その結果、何れの場合も、印字開始から500時間経過しても印字に支障をきたすことはなかった。

【0224】

さらに、図9に示すインクジェット記録装置1を用いて、液体インク（2）乃（11）、（12）、（13）をそれぞれの印字ヘッド5に装填し、カラー印字性能試験を行なった。ここで用いたインクジェット記録装置には、各色転写後の光源を冷却した空気を紙面に吹き付ける構造とした。記録媒体2としてはOHP透明フィルムを使用し、光源5としてはそれぞれ出力230Wの超高圧水銀ランプを使用した。紙面の温度は、80℃となり画像が乱れないように風量1m³/min程度に調節した。その結果、印刷後、インクが混じり合うことに起因した画質の低下を生じることはなく、良好な転写が可能であった。冷却風の効果を調べるために、それぞれの光源の冷却風を窓材で遮断し、紙面が加熱されないように印字を行なった。印字後の記録媒体をホットプレートで加熱してインク層を一括して硬化させたところ、各色が不規則に混ざり合う「モトル」現象が現れ、画像にむらが観測されることが確認された。

（実施例I-2）

まず、下記化35ないし化37に示す酸重合性化合物（および樹脂）Ep21乃至Ep36を、下記表4に示す比率で混合して、組成物aa乃至apを得た。

【0225】

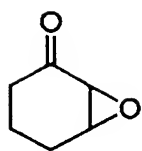
【化35】

10

20

30

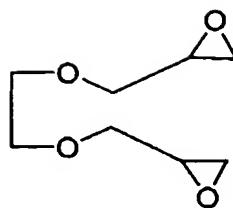
40



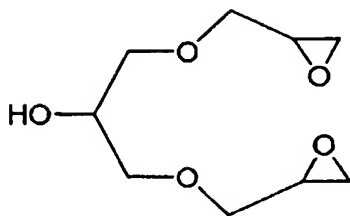
Ep21



Ep22



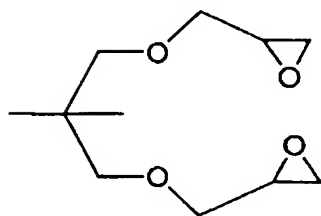
Ep23



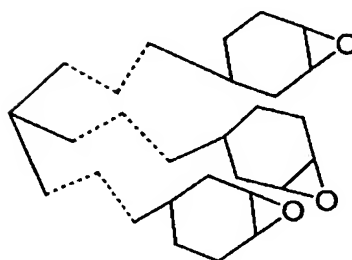
Ep24



Ep25



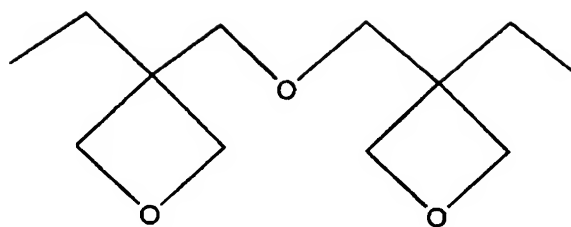
Ep26



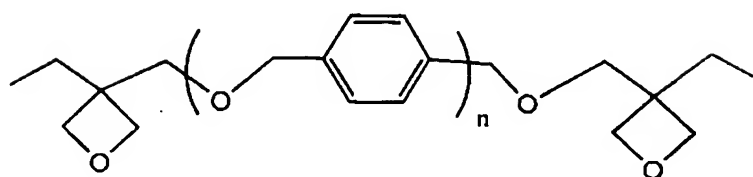
ただし波線は炭素数 2 - 5

Ep27

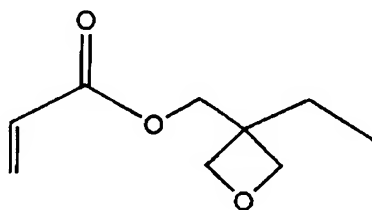
Ep28



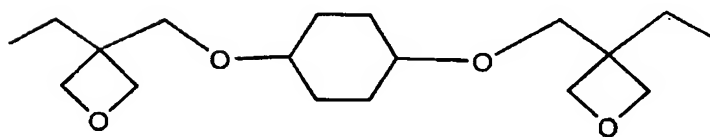
Ep29



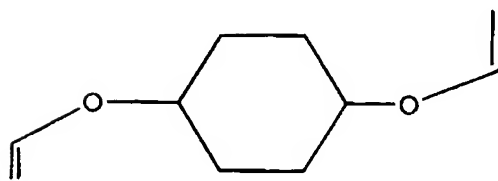
Ep30



Ep31



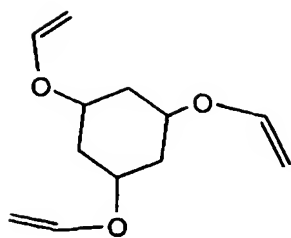
Ep32



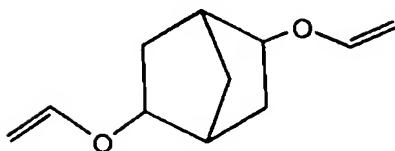
nは1~3

【化 3 7】

Ep33

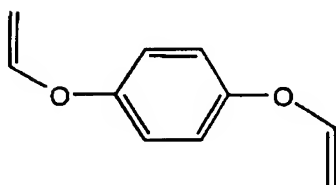


Ep34



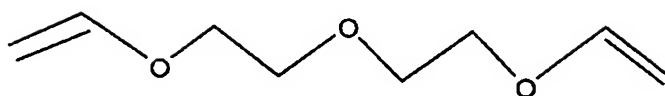
10

Ep35



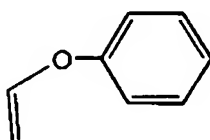
20

Ep36

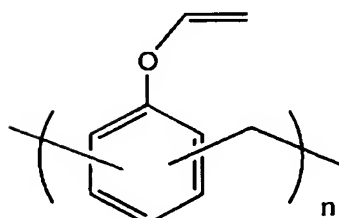


30

Ep37



Ep38



40

 n は 1 ~ 50

【表 4】

表 4

組成物	化合物 (重量%)			液体 インク
aa	Ep21(87.5)	Ep11(12.5)		(41)
ab	Ep22(87.5)	Ep11(12.5)		(42)
ac	Ep3(50)	Ep23(50)		(43)
ad	Ep3(50)	Ep24(50)		(44)
ae	Ep3(90)	Ep27(10)		(45)
af	Ep3(50)	Ep26(50)		(46)
ag	Ep3(40)	Ep25(30)	Ep28(30)	(47)
ah	Ep3(35)	Ep28(35)	Ep29(30)	(48)
ai	Ep3(40)	Ep30(40)	Ep29(20)	(49)
aj	Ep3(40)	Ep28(60)		(50)
ak	Ep3(40)	Ep31(40)	Ep32(30)	(51)
al	Ep3(40)	Ep33(40)	Ep34(30)	(52)
am	Ep3(40)	Ep32(40)	Ep37(30)	(53)
an	Ep3(40)	Ep26(40)	Ep36(30)	(54)
ao	Ep3(40)	Ep32(40)	Ep35(30)	(55)
ap	Ep3(40)	Ep37(30)	Ep38(30)	(56)

10

20

組成物 a a 乃至 a p のそれぞれに対して、顔料としてのカーボンブラック（5 重量%）と、光酸発生剤 U V A C U R E 1 5 9 1（8 重量%）とを添加し、ペイントシェーカーで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合物を、5 μ m の P T F E フィルタで濾過することによって、液体インク（4 1）ないし（5 6）を得た。

【0 2 2 6】

なお、カーボンブラックは、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、2 0 0 p p m のノニオン系界面活性剤（住友 3 M 社製）と市販の分散剤（味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー）を添加した。

【0 2 2 7】

次に、図 1 および図 7 に示すインクジェット記録装置 1 を用いて、液体インク（4 1）乃至（5 4）の性能試験を行なった。記録媒体 2 としては通常の光沢紙を使用し、光源 5 としては出力 2 3 0 W の超高圧水銀ランプを使用した。また、液体インク（4 1）乃至（5 6）の性能としては、インク層の鉛筆硬度と印字品質とを測定し、得られた結果を露光量とともに下記表 5 に示す。

【0 2 2 8】

【表 5】

30

表 5

液体 インク	露光量 (mJ/cm ²)	鉛筆硬度				印字品質ほか
		露光直後	ストッカ	常温放置	熱ローラ	
(41)	450	2B	F	F	F	良好
(42)	450	2B	F	F	F	良好
(43)	500	2B	HB	F	F	良好
(44)	540	2B	B	F	F	良好
(45)	450	2B	HB	HB	HB	
(46)	350	B	H	H	H	特に良好
(47)	280	B	H	H	H	特に良好
(48)	290	B	H	H	2H	溶剤耐性あり
(49)	350	B	H	H	H	溶剤耐性あり
(50)	300	B	H	H	2H	溶剤耐性あり
(51)	300	B	F	F	F	溶剤耐性あり
(52)	290	B	H	H	H	溶剤耐性あり
(53)	280	B	H	H	2H	溶剤耐性あり
(54)	350	2B 以下	HB	HB	HB	揮発性大 滲む
(55)	320	B	H	H	2H	溶剤耐性あり
(56)	250	B	2H	H	3H	溶剤耐性あり

10

20

なお、上記表 5 における鉛筆硬度は、それぞれ以下の条件でのインク層について測定した結果である。

【0229】

露光直後：露光直後のインク層

ストッカ：図 7 のプリンタを用い、露光後、ストッカ内で 80℃の温度に 3 分間維持したインク層

常温放置：露光後、常温（25℃）で 8 時間放置したインク層

30

熱ローラ：露光後、160℃の熱ローラで加熱したインク層

液体インク（48）乃至（53）、（55）、および（56）を使用した何れの場合にでも、比較的低い露光量でインク層を硬化させることができ、液体インク（21）に比べて 3 倍乃至 8 倍程度の感度が得られた。また、液体インク（48）乃至（53）、（55）、および（56）を使用した何れの場合でも、印字面に残臭気がなく、印字品質も感光性インク特有の樹脂光沢がなく良好であった。

【0230】

特に、脂環式骨格および脂肪族骨格を有するエポキシ化合物（Ep26）を含有する液体インク（46）は、高感度でかつ硬化性能が優れることがわかる。また、一般にオキセタンやビニルエーテルを添加した組成では硬化性能に優れることがわかる。

40

【0231】

芳香族骨格を有するオキセタンやビニルエーテル骨格を有する液体インク（48）乃至（53）、（55）、および（56）を使用した何れの場合でも、印字にアルコール等溶剤耐性があり、硬度も上昇した。

【0232】

一方、液体インク（54）で記した市販の脂肪族骨格を有するビニルエーテルを含むインクは、感光性能が低いうえに揮発成分も多く画像も滲むことが判明した。

【0233】

（実施例 1-3）

500nm に粉碎した Co-O-Fe₂O₃ 粉と、分散剤としてのアクリル系分散と静電

50

処理剤としての両極性樹脂と微量の金属石鹸を混練し、エポキシ化合物（E p 2）に対して5重量%になるようにペイントシェーカーを用いて分散した。さらに、光酸発生剤としてP A G 5をエポキシに対して8重量%加え、5 μmのP T F Eのフィルタで濾過して、機能性インク組成物1とした。

【0234】

この機能性インクを吸収性メディアの上に吐出し、500 mJ / cm²の露光量で露光した後、100℃で3分間加熱した。その結果、メディア上には磁性パターンが形成された。これを、磁気ヘッドでスキャンしたところ、画像の濃淡に沿った信号が検出された。

【0235】

次いで、顔料として、銀ペーストとニッケル粉末とを含む微細粉末をサンドミルでさらに粉碎しながら、ポリエステル系の分散剤を表面に吸着させた。この溶液を濃縮した固形粉末を用い、エポキシ化合物（E p 1）に対して5重量%になるようにペイントシェーカーを用いて分散した。さらに、光酸発生剤としてP A G 5をエポキシに対して8重量%加え、5 μmのP T F Eフィルタで濾過して機能性インク組成物2とした。

【0236】

この機能性インクを吸収性メディアの上に吐出し、700 mJ / cm²の露光量で露光した後、100℃で5分間加熱し、さらに150℃で30秒圧縮した。その結果、メディア上には導電性パターンが形成された。これを、テスターで測定したところ、パターンに沿った導通が検出され、その抵抗は100マイクロン幅の画像で約100 mΩ / cmであった。また、同様にしてフィラー（S i O₂）粉末を用いて、絶縁性パターンを形成することもできた。

【0237】

（実施例I-4）

エポキシ組成物b1におけるエポキシ化合物（E p 3）とエポキシ化合物（E p 11）との比率を変化させ、光酸発生剤を8重量%相当を添加した場合の粘度変化を、図12のグラフに示す。粘度を対数にとると直線にのり、エポキシ化合物（E p 3）の添加量が40%未満の場合には粘度が50 mPa・sec以上となって、ヘッドを用いた吐出が不可能であることがわかった。

【0238】

また、エポキシ化合物（E p 3）と（E p 11）とを含有する組成物は、下記数式（1）が成立し、良好にと出できた範囲は固有粘度 η_t が、常温において3 mPa・sec以上30 mPa・sec以下の範囲内であることがわかった。

【0239】

【数3】

$$\eta_t = \exp(x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_3 \cdot \ln(\eta_3) + \cdots + x_n \cdot \ln(\eta_n)) \quad (1)$$

さらに、エポキシ化合物（E p 1）～（E p 9）と、（E p 10）、（E p 11）、（E p 12）との組み合わせについても数十点測定したが、いずれの場合も前記数式（1）が成立し、良好にと出できた範囲は固有粘度 η_t が、常温において3 mPa・sec以上30 mPa・sec以下の範囲内であることがわかった。

【0240】

（実施例I-5）

前記表4に示した組成物a fにおける化合物（E p 3）と（E p 26）との比率を変化させたところ、いずれの場合も粘度は20 cp以下となった。これによって、化合物（E p 3）と（E p 26）とを含有する組成物は、前記数式（1）が成立し、良好にと出できた範囲としては固有粘度 η_t が、常温において3 mPa・sec以上30 mPa・sec以下の範囲内であることがわかった。

【0241】

化合物（E p 26）の比率を変化させて10種類の組成物を準備し、それぞれに対して、顔料としてのカーボンブラック（5重量%）と、光酸発生剤としてのP A G 5（8重量%

10

20

30

40

50

）とを添加し、ペイントシェーカーで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合物を、 $5\mu\text{m}$ のPTFEフィルタで濾過することによって、一連の液体インクを得た。

【0242】

なお、カーボンブラックは、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、 200ppm のノニオン系界面活性剤（住友3M社製）と市販の分散剤（味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー）を添加した。

【0243】

図8に示したインクジェット記録装置1を用いて、各液体インクの性能試験を行なった。硬化画像の鉛筆硬度および画質を評価し、得られた結果を化合物（Ep26）の比率とともに下記表6にまとめる。

【0244】

【表6】

表 6	100	2B	はじき
	90	B	はじき
	80	HB	はじき
	70	F	良好
	60	H	特に良好
	50	H	特に良好
	40	H	特に良好
	30	H	良好
	20	F	しみ
	10	F	しみ
Ep26の比率(%) 鉛筆硬度 画像			

記録媒体2としては通常の光沢紙を使用し、光源5としてはライトハンマーランプ（フェ 50

ージョンUVシステムズ社製)を使用し、また発熱プレート18として、マイクロ波発熱性セラミックスを使用した。その結果、図1に示したインクジェット記録装置1を用いた場合の結果である液体インク(46)と同等の感度 350 mJ/cm^2 で感光し、また、表6に示したように、化合物(Ep26)および(Ep3)がいずれも30重量%以上含有される場合に特異的に性能が向上することがわかった。同様の傾向は、(Ep3)や(Ep1)、(Ep6)、(Ep21)、(Ep22)などと(Ep23)、(Ep24)、(Ep25)、(Ep26)などの組み合わせでも観測された。

【0245】

(実施例1-6)

前記表4に示した組成物ahにおける脂環式化合物(Ep3)と(Ep28)との比率は一定(当量)とし、((Ep3)+(Ep28))と(Ep29)の比率を変化させた。

【0246】

化合物(Ep29)の比率を変化させて5種類の組成物を準備し、それぞれに対して、これまでと同様に顔料としてのカーボンブラック(5重量%)と、光酸発生剤としてのPAG5(8重量%)とを添加し、ペイントシェーカーで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合物を、 $5\text{ }\mu\text{m}$ のPTFEフィルタで濾過することによって、一連の液体インクを得た。

【0247】

なお、カーボンブラックは、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、200ppmのノニオン系界面活性剤(住友3M社製)と市販の分散剤(味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー)を添加した。

【0248】

図1に示したインクジェット記録装置1を用いて、各液体インクの性能試験を行なった。記録媒体2としては通常の光沢紙を使用し、露光後加熱はストッカーで 60°C で5分行なった。光源5としては、出力230Wの超高圧水銀ランプを使用した。この際のインクの粘度、硬化画像の感度、および性状吐出性能の結果を、化合物(Ep29)の比率とともに下記表7に示した。このように、芳香族オキセタン化合物を40%を越える割合で含有するオキセタン含有インクは、吐出性能に劣ることが判明した。

【0249】

【表7】

表 7

Ep29の 比率(%)	10	20	30	40	50
粘度 (mPa·s)	12.0	16.4	22	28.7	37.8
感度(mJ/cm^2)	390	350	320	300	280
性状と吐出	感度 低	良好	特に 良好	画像に 若干乱れ	吐出づまり 熱可塑性がなく、 転写不可

ここでも、(Ep3)と(Ep28)と(Ep29)との間に、数式(1)で表わされる関係が成立することが確認され、良好にと出できた範囲は固有粘度 η_i が、常温において $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲内であることがわかった。

【0250】

(実施例1-7)

前記表4に示した組成物ajにおける化合物(Ep3)と化合物(Ep28)の比率を変化させた。

【0251】

化合物(Ep3)の比率を変化させて10種類の組成物を準備し、それぞれに対して、これまでと同様に顔料としてのカーボンブラック(5重量%)と、光酸発生剤としてのPAG

G 5 (8 重量 %) とを添加し、ペイントシェーカで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合物を、 $5\ \mu\text{m}$ の P T F E フィルタで濾過することによって、一連の液体インクを得た。

【 0 2 5 2 】

なお、カーボンブラックは、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、 $200\ \text{ppm}$ のノニオン系界面活性剤 (住友 3 M 社製) と市販の分散剤 (味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー) を添加した。

【 0 2 5 3 】

図 1 に示したインクジェット記録装置 1 を用いて、各液体インクの性能試験を行なった。記録媒体 2 としては通常の光沢紙を使用し、露光後加熱はストッカーで $60\ ^\circ\text{C}$ で 5 分行なった。光源 5 としては出力 $230\ \text{W}$ の超高圧水銀ランプを使用した。この際の硬化画像の硬度、感度、および吐出性能の結果を、化合物 (E p 3) の比率とともに下記表 8 に示した。

10

【 0 2 5 4 】

その結果、(E p 3) の比率が $60\ %$ を越えたり、 $30\ %$ 以下では性能それぞれ溶剤耐性が低下したり硬化性能が低下しやすいことがわかった。

【 0 2 5 5 】

【 表 8 】

表 8

Ep3の 比率(%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
鉛筆硬度	B	B	HB	F	H	H	F	F	F	F (HB)
耐溶剤性	優	優	優	良	良	悪	不良	不良	不良	不良

10

20

30

40

50

さらに、前述の実施例 I-6, I-7と同様にして、(Ep3)と(Ep28)と(Ep29)の組成をそれぞれ変化させほか数十点試したところ、芳香族オキセタン化合物が40重量部以下、脂環式骨格を有するエポキシ化合物が60重量部以下、オキセタン骨格を有する化合物の総添加量は40重量部以上、脂環式骨格と芳香族骨格を有する化合物の総量が30重量部以上である範囲では、溶剤耐性、熱転写性を保持し、鉛筆硬度HB以上、吐出性能も良好なインク特性を示すことがわかった。

【0256】

(実施例 I-8)

5. 9cm内径、直径6cmのシャーレにこれまで形成してきたすべてのインク組成物4gをそれぞれ収容し、常圧下、80℃に加熱した時の揮発速度を測定した。その結果、(6)、(8)、(41)、(43)、(44)、(46)から(53)、(55)、(56)のインクについて、揮発速度が $0.2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下であることが確認された。同時に、露光後加熱温度で60℃で5分加熱しても顕著な臭気が観測されず良好で

あることがわかった。

【0257】

(実施例1-9)

前記表4に示した組成物a-fにおいて、光酸発生剤の添加量を1重量%、2重量%、4重量%、6重量%、および10重量%に変化させた以外は同様の手法により、種々の液体インクを調製した。初期粘度は、いずれの液体インクについても、約17mPa/sであった。

【0258】

図1に示すインクジェット記録装置1を用いて、各液体インクの性能試験を行なった。この際の感度と60℃での加熱による1週間の加速試験の後における吐出状態の変化を、光酸発生剤の添加比率（溶媒を含まない正味の添加重量%）とともに下記表9に示した。

【0259】

【表9】

表 9

酸発生剤の 添加比率	1	2	4	6	8	10
感度 (mJ/cm ²)	790	400	360	350	350	350
粘度* (mPa・sec)	20	23	29	35	50	83
吐出可否	良好	良好	良好	良好	かろうじて可能	不可
Ni 腐食性	無し	無し	痕跡 程度	少	あり	大

*：60℃1ヶ月保存後

表9に示されるように、光酸発生剤の濃度1重量%では感度が低く、また10重量%を越えた付近から粘度の増大が大きくなって、全く吐出ができなくなることがわかった。また、配管や電極などに用いられるNi金属を浸漬した際の腐食性も併せて上記表9に示してある。表に示されるように、添加量8%以上では、腐食が増大することがわかった。

【0260】

(実施例11)

まず、下記表10に示す処方により化合物を配合して、組成物a2乃至g2を得た。ここで用いた化合物は、すでに示した実施例1で用いたものと同様の化合物である。

【0261】

【表10】

表 10

成分 組成物	エポキシ化合物（重量%）			
a2	Ep3(87.5)	Ep10(12.5)		
b2	Ep3(50)	Ep26(50)		
c2	Ep3(60)	Ep29(40)		
d2	Ep3(40)	Ep28(40)	Ep31(20)	
e2	Ep3(50)	Ep32(25)	Ep33(25)	
f2	Ep3(40)	Ep37(30)	Ep38(30)	
g2	Ep3(40)	Ep26(20)	Ep31(30)	Ep35(10)

組成物a2乃至g2のそれぞれに対して、下記表11に示す処方により顔料と光酸発生剤と粘度安定化剤とを添加し、ペイントシェーカーで一昼夜分散処理した。分散処理後の混合

物を、5 μ mのPTFEフィルタで濾過することによって、液体インク（61）ないし（82）を得た。

【0262】

なお、黒色、イエロー、シアン、およびマゼンタの顔料としては、カーボンブラック、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Blue 15、およびC. I. Pigment Red 123を用いた。いずれも、アクリル樹脂系分散剤と予め混練してミルベースとしておき、200 ppmのノニオン系界面活性剤（住友3M社製）と市販の分散剤（味の素ファインテクノ製、製品名アジスパー）を添加した。

【0263】

光酸発生剤PAG1乃至PAG5としては、すでに説明したような化合物を用いた。また、粘度安定化剤としては、下記一般式BS1乃至BS7で表わされる塩基性化合物または塩基性発現化合物を、正味の光酸発生剤に対してのモル％（例えばBS3、PAG5の組み合わせでは8.3モル％で1重量％程度に相当）で添加した。

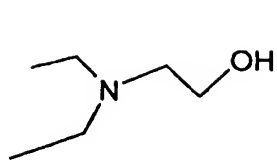
【0264】

【表11】

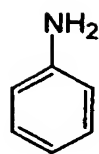
表 11

液体 インク	インキ 組成物	顔料 (重量%)	酸発生剤溶液 (重量%)	粘度安定剤 (モル%)
61	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS1(8.3%)
62	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS2(8.3%)
63	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS3(8.3%)
64	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS4(8.3%)
65	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS5(8.3%)
66	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS6(8.3%)
67	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS7(8.3%)
68	b2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS3(8.3%)
69	c2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS1(8.3%)
70	d2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS1(8.3%)
71	e2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS3(8.3%)
72	f2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS3(8.3%)
73	g2	BL(5%)	PAG5(8%)	BS1(8.3%)
74	a2	Y(5%)	PAG5(8%)	BS5(8.3%)
75	a2	C(5%)	PAG5(8%)	BS5(8.3%)
76	a2	M(5%)	PAG5(8%)	BS5(8.3%)
77	b2	BL(5%)	PAG1(8%)	BS7(8.3%)
78	b2	BL(5%)	PAG2(8%)	BS7(8.3%)
79	b2	BL(5%)	PAG3(8%)	BS7(8.3%)
80	b2	BL(5%)	PAG4(8%)	BS7(8.3%)
81	a2	—	PAG5(8%)	—
82	a2	BL(5%)	PAG5(8%)	—

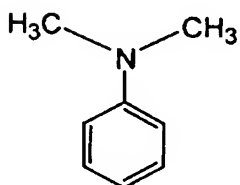
【化38】



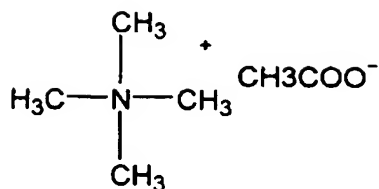
BS1



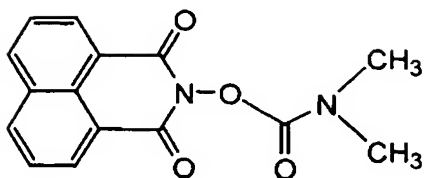
BS2



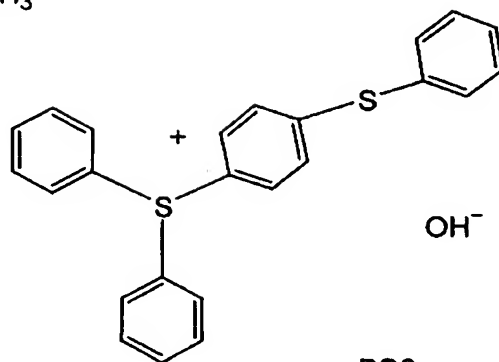
BS3



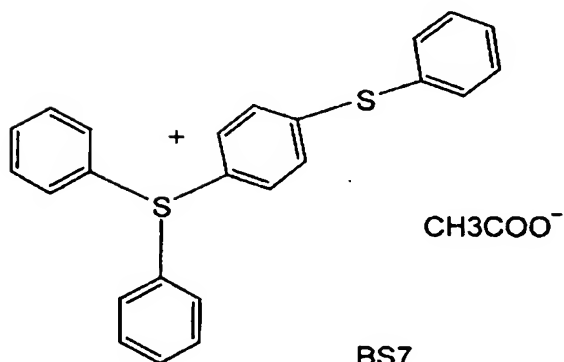
BS4



BS5



BS6



BS7

顔料や粘度安定化剤を配合しないインクを同様にして作製し、液体インク（８１）および（８２）とした。

【０２６５】

表１１に示した全ての液体インクについて、６ヶ月放置前後の粘度を下記表１２に示した。

【０２６６】

【表１２】

表 1 2

液体 インク	粘度(mPa・s)		その他性状変化
	初期	6ヶ月 常温放置後	
61	19.4	23.4	若干塗布むら有り
62	19.4	21.4	
63	19.4	19.9	
64	19.4	21.3	
65	19.4	19.4	
66	19.4	21.6	
67	19.4	19.8	
68	20.7	21.5	
69	24.0	24.9	
70	12.6	13.0	
71	6.1	6.8	
72	7.7	7.5	
73	6.1	6.8	
74	18.3	17.9	
75	20.4	21.7	
76	19.8	21.2	
77	18.8	19.5	
78	17.6	18.8	
79	20.2	25.5	
80	19.5	19.7	
81	14.4	33.64	
82	19.3	103.1	塗布むら

10

20

表 1 2 に示されるように、粘度安定化剤を配合しない液体インク（8 1）および（8 2）では、粘度増加が大きい。特に、カーボンブラック系顔料を含有する液体インク（8 2）では、特異的に増粘が激しいことがわかる。

30

【0 2 6 7】

次に、図 6 に示すインクジェット記録装置 1 を用いて、液体インク（6 1）乃至（8 0）および（8 2）比較例 2 の 6 ヶ月経時前後での性能比較試験を行なった。記録媒体 2 としては通常の光沢紙を使用し、光源 5 としては出力 2 3 0 W の超高圧水銀ランプを使用した。また、液体インク（6 1）乃至（8 0）の性能としては、インク層の鉛筆硬度（露光してからストッカー内で 8 0 ℃の温度に 3 分間維持したインク層の硬度）と印字品質とを測定した。その結果を露光量とともに下記表 1 3 に示す。

【0 2 6 8】

【表 1 3】

40

表 13

液体 インク	露光後 80℃ 3 分間		6 ヶ月経過後		印字品質ほか
	露光量 (mJ/cm ²)	鉛筆硬度	露光量 (mJ/cm ²)	鉛筆硬度	
61	600	F	650	HB	良好
62	550	F	550	F	良好
63	550	F	550	F	良好
64	530	F	530	F	良好
65	480	F	480	F	良好
66	450	F	460	HB	良好
67	480	F	480	F	良好
68	390	H	390	H	良好
69	290	H	290	H	良好
70	310	H	310	H	良好
71	280	2H	280	2H	良好
72	320	H	320	H	良好
73	320	H	320	H	若干むら有り
74	640	F	650	F	良好
75	550	F	540	F	良好
76	520	F	550	F	良好
77	350	F	350	F	良好
78	780	F	780	F	良好
79	800	F	800	F	良好
80	1000	F	1000	F	良好
82	450	F	—	—	吐出不能

10

20

30

40

上記表 13 に示すように、液体インク（82）を使用した場合には、著しく粘度が上昇し、吐出不能に陥っている。これに対して、粘度安定化剤として塩基性化合物あるいは塩基性発現化合物を含有する液体インク（61）～（80）を用いた場合には、粘度は大幅に安定化している。液体インク（61）乃至（79）を使用した何れの場合でも、比較的低い露光量でインク層を硬化させることができ大幅な安定化が達成された。さらに、光で分解する塩基性化合物 B S 6 や B S 7 を用いた場合、特に感度も高く良好であった。

【0269】

また、これらの液体インクについて、配管やヘッド部材に使用されるニッケル金属に対する腐食性を調べたところ、皆無であることが確認された。一方、粘度安定化剤を含有しない液体インク（81）、（82）では、若干の腐食が観測され、粘度安定化剤は防食剤としても機能していることがわかった。

【0270】

次に、粘度安定化剤としての塩基性化合物 B S 3 の添加量（光酸発生剤に対するモル%）を変化させた以外は、液体インク（68）と同様の組成で数種類の組成物を調製した。それぞれのインクについて、6 ヶ月経過後の鉛筆硬度および粘度増加率を測定した。得られた結果を、化合物 B S 3 の比率とともに下記表 14 に示す。

【0271】

【表 14】

表 14

BS3の比率 (対モル%)	1	2	7	14	28	56	70	75	100
鉛筆硬度	F(H)	F	F(HB)	HB(F)	B	<2B	—	—	—
粘度増加率 (%)	505 (5倍)	34	7	5	3	2	3	1	2

10

20

30

表 14 に示されるように、粘度安定化剤の比率が光酸発生剤量に対して 1 モル % では殆ど安定化が達成されず、また 28 モル % を越えたあたりでは硬化性が低下することが判明した。

【0272】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の一態様によれば、有機溶剤を使用する必要がなく且つ高品質な印刷物を得るうえで大掛かりな露光システムを必要としない高性能な液体インクが提供される。また、本発明の他の態様によれば、液体インクを用いて印刷物を製造することが可能なインクジェット記録装置が提供される。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 2】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 3】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 4】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 5】 光源の構成を表わす概略図。

【図 6】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 7】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 8】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

50

【図 9】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 10】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 11】 本発明の他の実施形態にかかるインクジェット記録装置の概略図。

【図 12】 化合物 E p 3 の含有量と粘度の関係とを表わすグラフ図。

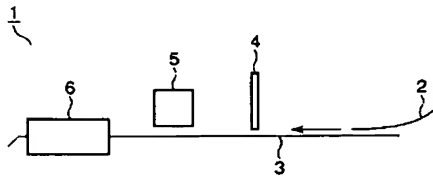
【符号の説明】

- 1 … インクジェット記録装置
- 2 … 記録媒体
- 3 … 搬送機構
- 4 … インクジェット式記録ヘッド
- 5 … 光源
- 6 … ヒーター
- 7 … ストッカー
- 8 … 送風機
- 9 … 送風ホース
- 10 … 加熱フード
- 11 … ランプ
- 12 … 赤外線反射板
- 13 … 赤外線透過窓
- 14 … 高周波発生装置
- 15 … 電磁波シールド
- 16 … 発熱媒体
- 18 a, 18 b … 像担持体
- 19 … 転写ローラ
- 20 … クリーナー
- 21 … ロニーラ

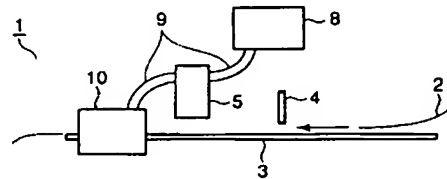
10

20

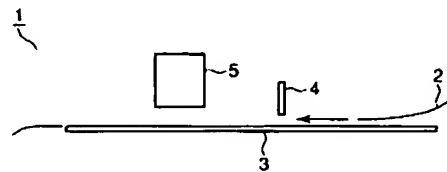
【図 1】



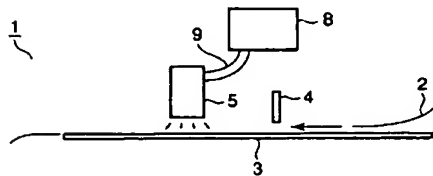
【図 3】



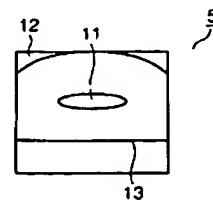
【図 4】



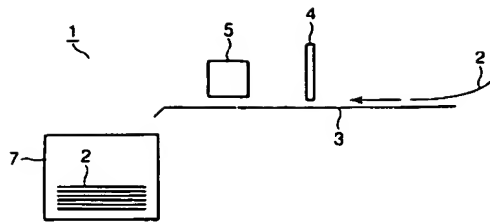
【図 2】



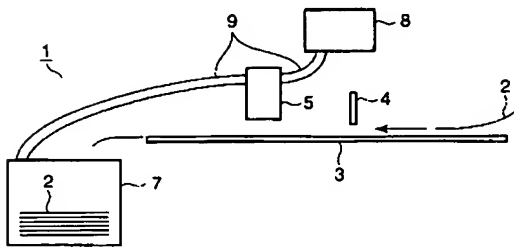
【図 5】



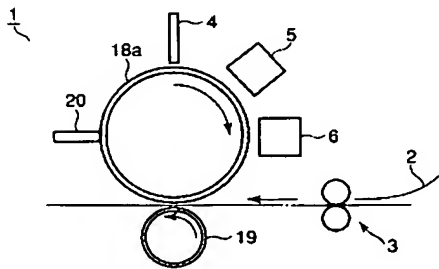
【図 6】



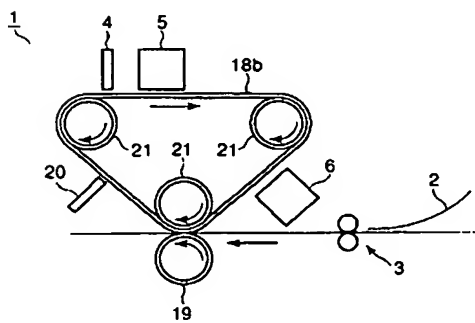
【図 7】



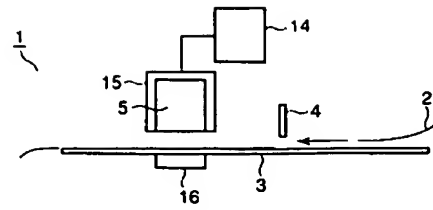
【図 10】



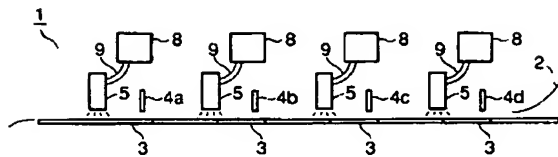
【図 11】



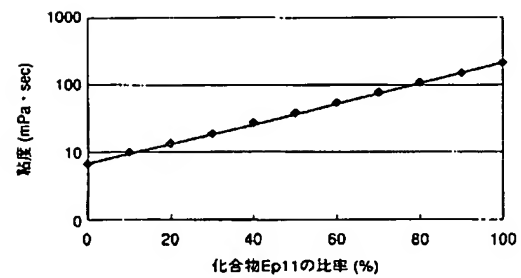
【図 8】



【図 9】



【図 12】



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 後河内 透

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

(72)発明者 田沼 千秋

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

(72)発明者 大津 和彦

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

(72)発明者 秋山 良造

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

(72)発明者 廣木 正士

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

(72)発明者 遠藤 美登

静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA24 EC14 EC28 EC29 EC36 FC01 FD20 HA27 HA44

HA46 HA47 HA60

2H086 BA05 BA52 BA55 BA59 BA60 BA61 BA62

4J039 AD03 AD06 AD10 AD21 AE03 AE05 AE06 AE07 BA04 BC05

BC31 BC33 BC52 BC54 BC55 BE01 BE02 BE12 BE27 BE29

BE33 CA04 CA07 EA03 EA05 EA48 GA24